



Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides

José Carlos Diaz Rosado

► To cite this version:

José Carlos Diaz Rosado. Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA114805 . tel-00818909

HAL Id: tel-00818909

<https://theses.hal.science/tel-00818909>

Submitted on 29 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE :

INNOVATION THÉRAPEUTIQUE : DU FONDAMENTAL A L'APPLIQUÉ

PÔLE : PHARMACOTECHNIE ET PHYSICO-CHIMIE PHARMACEUTIQUE

DISCIPLINE :

ANNÉE 2012 – 2013

SÉRIE DOCTORAT N° 1196

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue

par

José Carlos DIAZ ROSADO

Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides

Directeur de thèse : Yves LEVI Professeur (UMR8079, Univ. Paris Sud)

Co-directeur de thèse : Daniel L'HERMITE Ingénieur de recherche (CEA Saclay)

Composition du jury :

Président du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Jean DUBESSY	Dir. de recherche (G2R UMR7566, Nancy)
	Martine POTIN-GAUTIER	Professeur (LCABIE UMR5254, Univ. Pau)

<i>Examineurs :</i>	Christophe DUTOUQUET	Ing. de recherche (INERIS)
	Yves LEVI	Professeur (UMR8079, Univ. Paris Sud)
	François PIUZZI	Ing. de recherche (CEA Saclay)
	Daniel L'HERMITE	Ing. de recherche (CEA Saclay)

Remerciements

Sommaire

Liste des abréviations	5
Liste des tableaux	7
Liste des figures	9
 Introduction	 13
 Chapitre I-Synthèse bibliographique	 15
I-1- Importance de l'eau	15
I-2 - Contamination de l'eau par les métaux	18
I-2.1 Origines des pollutions.....	19
I-2.2 Législation.....	21
I-3 – Analyse des métaux dans l'eau	23
I-3.1 Absorption UV-Vis	25
I-3.2 Spectrométrie d'émission atomique de flamme (AES) et spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AAS)	26
I-3.3 Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ET-AAS)....	27
I-3.4 Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) et spectroscopie de masse avec plasma couplé par induction (ICP-MS)	28
I-3.5 Méthodes électrochimiques.....	31
I-4 - La technologie LIBS	33
I-4.1 Principe.....	35
I-4.2 Interactions physiques	36
I-4.3 Émission du plasma.....	40
I-4.4 Analyse quantitative par LIBS	45
I-4.5 Applications aux liquides	48
 Chapitre II- Matériels et méthodes	 53
II-1 Solutions de Référence - Solutions étalons	53

II-2 Particules et échantillons utilisés pour l'étude de l'effet de la taille des particules.....	54
II-2.1 Caractéristiques des particules	54
II.2.2 Préparation des suspensions aux différentes concentrations.....	55
II-3 Préparation des échantillons pour l'étude de l'effet de la matrice de l'eau.....	55
II-3.1 Matrice organique	55
II-3.2 Matrice minérale	57
II-4 Description du dispositif expérimental	59
II-4.1 Production de jet liquide	59
II-4.2 Les spectromètres.....	60
I-5 Conditions opératoires	62
II-5-1 Choix de gaz du gainage.....	62
II-5-2 Choix des paramètres temporels : durée de porte et retard.....	64
II-5-3 Étalonnage	67
Chapitre III-Résultats	69
III-1 Effet de la taille des particules	69
III-1-1 Première hypothèse : Un prélèvement non représentatif	71
III-1-2 Deuxième hypothèse : Effet de l'auto-absorption.....	72
III-1-3 Troisième hypothèse : Ablation partielle des particules	76
III-2-Effet de matrice	92
III-2-1 Étude de l'effet de matrice	92
III-2-2 Normalisations en vue de corriger l'effet de matrice.	95
Conclusion - Perspectives.....	103
Références.....	105
Annexe	125

Liste des abréviations

Organisations

CE : Communauté Européenne.
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
NPDES : National Pollutant Discharge Elimination System (USEPA-USA)
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement
UE : Union européenne
UNESCO : Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture.
USEPA : Agence de protection de l'environnement des États Unis.
WWAP : Programme mondial pour l'évaluation des ressources en eau (UNESCO)

Techniques

AAS : Spectrométrie d'émission de flamme
AES : Spectrométrie d'émission de flamme
EDCH : Eau Destinée à la Consommation Humaine
ET : Équilibre Thermodynamique
ETL : Équilibre Thermodynamique Local
ET-AAS : Spectroscopie d'absorption atomique électrothermique
fs : femtoseconde
GF-AAS : Spectroscopie d'absorption atomique à four de graphite
ICP-AES : Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
ICP-MS : Spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif
 I_{LIBS} : intensité LIBS mesurée
ISE : Électrodes sélectives aux ions
LD : Limite de détection
LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LPMH : Largeur du Pic à mi-hauteur

MES : Matières en suspension

ns : nanoseconde

ps : picoseconde

S/B : Rapport signal sur bruit

SM : Spectromètre de masse

Te : Température électronique

TMDL : Total maximum daily load program (USEPA-USA)

u.a. : unité arbitraire

Liste des tableaux

Tableau I-1 :	Classification des sources de contaminants chimiques des eaux selon l'OMS.....	17
Tableau I-2 :	Éléments sur l'origine de quelques métaux dans des eaux et principaux effets sur les êtres vivants	19
Tableau I-3 :	Concentrations typiques en métaux dans l'atmosphère et émissions mondiales estimée	20
Tableau I-4 :	Exemple de gammes de concentration (nmol/L) de métaux dissous dans l'eau de baies marines et d'estuaires hautement industrialisés dans le monde.....	21
Tableau I-5 :	Tableau comparatif des valeurs limites des métaux pour les eaux destinées à la consommation humaine selon les recommandations de l'OMS et les principales réglementations internationales.....	22
Tableau I-6 :	Valeurs seuils des métaux dans les rejets industriels selon la directive européenne 2008/105/CE.	23
Tableau I-7 :	Méthodes suggérées pour l'analyse de certains métaux pour l'UE et les USA	23
Tableau I-8 :	Gamme de limites de détection en µg/L obtenues pour les diverses techniques d'analyses des métaux.....	29
Tableau II-1 :	Caractérisation statistique des diamètres des particules d'Al ₂ O ₃	55
Tableau III-1-1 :	Régressions linéaires et atténuation relative des pentes correspondant au rapport de la pente pour les particules sur la pente pour l'Al en solution.....	71
Tableau III-1-2 :	Comparaison des valeurs estimées et mesurées en aluminium total dosé par ICP-AES pour des flux de circulation de suspensions de particules d'Al ₂ O ₃ de différentes tailles).....	72
Tableau III-1-3 :	Mesure des largeurs de pics à mi hauteur pour les raies d'émission de l'Al à λ=396,152 nm en solution et en suspensions.....	75
Tableau III-1-4 :	Mesure du nombre de « bons tirs » lors du dosage de l'Al dans une solution et des suspensions de particules de diamètres nominaux de 2 µm et 12 µm.	78
Tableau III-1-5 :	Nombre moyen de particules dans le volume ablaté calculé à partir des différents écarts-types relatifs.	85
Tableau III-1-6 :	Résultats des nombres théoriques de particules par volume d'ablation obtenus à différentes concentrations et tailles de particules.	87
Tableau III-1-7 :	Volume d'ablation partiel comparé à l'atténuation des rapports des pentes de régression des suspensions de particules d'Al ₂ O ₃	90

Tableau III-2-1 : Pentes des régressions et incertitudes pour les gammes de concentrations de solutions de Cu, Cr, Pb et Al avec et sans ajout d'acide humique (0,1 % massique), de bentonite (0,1 % massique) et de particules d'Al ₂ O ₃ de 2µm de diamètre (0,2 % massique).....	94
Tableau III-2-2 : Rapport des pentes des régressions obtenues pour les gammes de concentration des solutions de Cu, Cr, Pb et Al avec ajout d'acide humique, de bentonite et de particules d'Al ₂ O ₃	95
Tableau III-2-3 : Rapports de pentes des droites d'étalonnages pour les signaux normalisés par rapport au cas « sans charge ».	99
Tableau III-2-4 : Rapports de pentes normalisés par la raie H _β (Cu/H _β , Cr/H _β , Pb/H _β , Al/H _β) pour chaque élément dans différents matrices.	101

Liste des figures

Figure I-1 :	Schéma d'un montage LIBS standard	36
Figure I-2 :	Déroulement de la détection résolue dans le temps au cours de l'analyse par LIBS.....	41
Figure II-1 :	Histogramme de distribution des particules d'Al ₂ O ₃ pour des diamètres nominaux de 2 µm (■), de 12 µm (●), de 30 µm (▲) et 87 µm (+)	54
Figure II-2 :	Absorbance du sel d'acide humique à 0,01 % massique et 1 cm de parcours optique.	57
Figure II-3 :	Absorbance de la bentonite à 0,01 % massique et 1 cm de parcours optique.....	58
Figure II-4 :	Illustration des solutions et suspensions de (a) bentonite et (b) acide humique.....	58
Figure II-5 :	Schéma de principe du système de génération du jet liquide et photo du plasma sur le jet liquide.....	59
Figure II-6 :	Présentation du système LIBS utilisé.....	60
Figure II-7 :	Schéma d'un spectromètre optique de type « échelle »	61
Figure II-8 :	Comparaison des valeurs de rapport signal/bruit obtenues en réalisant des dosages d'aluminium, de chrome et de cuivre en solution avec différents gaz de gainage.....	63
Figure II-9 :	Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport S/B dans le cas de l'Al à $\lambda=396,152$ nm.....	65
Figure II.10 :	Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport S/B dans le cas du Cu à $\lambda=395$ nm	65
Figure II-11 :	Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport S/B dans le cas du Mn à $\lambda=254,81$ nm	66
Figure II-12 :	Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport S/B dans le cas du Hg à $\lambda=253,654$ nm	66
Figure III-1-0:	Caractéristiques spectroscopiques des raies de l'Al utilisées (NIST, 2012).	69
Figure III-1-1 :	Intensité des signaux mesurés à la longueur d'onde de 396,152 nm versus la concentration en Al total pour une solution et les suspensions de particules d'Al ₂ O ₃ de différents diamètres nominaux.....	70

Figure III-1-2 :	Comparaison qualitative des profils de raies d'émission observées pour des particules d'Al sèches et en suspension dans l'eau	73
Figure III-1-3 :	Comparaison des profils de la raie d'émission de l'Al dissous et des suspensions de particules de diamètre nominaux de 2 µm et 12 µm à la même concentration en Al de 300 mg/L	75
Figure III-1-4 :	Histogrammes des intensités de signaux obtenues pour une solution d'Al et des suspensions de particules d'Al ₂ O ₃ de diamètres nominaux de 2 µm et 12 µm avec une concentration identique en Al total de 500 mg/L. Les intensités des 10 000 tirs sont classées dans 450 canaux de 1 000 coups de largeur	77
Figure III-1-5 :	Histogramme de l'intensité des signaux obtenus pour différentes concentrations en Al en solution. Les 10 000 tirs sont classés dans 450 canaux	79
Figure III-1-6 :	Histogramme de l'intensité normalisée par la concentration en Al à différents concentrations. Les 10 000 tirs sont classés dans 450 canaux	80
Figure III-1-7 :	Histogramme des intensités obtenues pour différentes concentrations en Al total pour des suspensions de particules d'Al ₂ O ₃ de diamètre nominal de 2 µm. Les 10 000 tirs sont classées dans 600 canaux	81
Figure III-1-8 :	Histogrammes des intensités normalisées par la concentration en Al total pour des suspensions de particules d'Al ₂ O ₃ de diamètre nominal de 2 µm à différentes concentrations (50, 120, 300, 500 ppm) et ajustées par un lissage gaussien	81
Figure III-1-9 :	Histogramme de l'intensité normalisée par la concentration en Al en suspension à différentes concentrations après transformation LogNormale	83
Figure III-1-10 :	Comparaison des écarts type relatifs (RSD, %) obtenus sur l'intensité du signal à différentes concentrations en Al dissous et pour les suspensions de particules de 2 µm de diamètre nominal	84
Figure III-1-11:	Comparaison des probabilités théoriques et la probabilité expérimentale du nombre de particules pour des suspensions de particules d'Al ₂ O ₃ de diamètre nominal de 2 µm à différentes concentrations en Al total.....	88
Figure III-1-12 :	Photographies des zones ablatées sur une plaque d'Al ₂ O ₃ par microscopie électronique à balayage après 5, 50, 100, 250, 500 tirs laser accumulées.....	89
Figure III-1-13 :	Schéma de l'ablation partielle de particules.....	90
Figure III-2-1 :	Comparaison des intensités des signaux en fonction des concentrations croissantes de métaux en solution (Cu λ=327,395 nm ; Cr λ=360,541 nm ; Pb λ=405,781 nm ; Al λ=394,401 nm) avec et sans ajout d'acide humique (0,1 % massique), de bentonite (0,1 % massique) et de particules d'Al ₂ O ₃ de 2µm de diamètre nominal (0,02 % massique)	93
Figure III-2-2 :	Spectre LIBS caractéristique de l'eau	97

- Figure III-2-3 : Évolution des intensités des signaux à $\lambda=327,395$ nm pour des solutions de Cu non normalisée (a) et normalisées par l'intensité des signaux H_{β} (b), O (c) et N (d) dans des eaux avec et sans ajouts d'acide humique, de bentonite et de particules d'alumine..... 98
- Figure III-2-4 : Évolution des intensités des signaux pour des solutions de Cu, Cr, Al, Pb normalisés par l'intensité des signaux H_{β} dans des eaux avec et sans ajouts d'acide humique, de bentonite et de particules d'alumine . 100

Introduction

L'analyse de la qualité de l'eau est au premier plan de nombreuses interventions dans les domaines de l'évaluation des risques environnementaux ou sanitaires. Ces préoccupations se traduisent par une augmentation des besoins analytiques et des normes de plus en plus strictes notamment envers les rejets industriels et urbains dans les milieux aquatiques. Les analyses de contaminations sont aujourd'hui réalisées pour une liste de paramètres jugés « prioritaires » selon des directives européennes, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ou l'agence de protection de l'environnement des États Unis (USEPA). Des techniques classiques d'analyses fiables et sensibles sont disponibles adaptées seulement aux métaux et métalloïdes (ICP-MS, ICP-AES), mais elles présentent l'inconvénient de ne pas être utilisables directement sur le terrain. Les trousse d'analyse de terrain manquent de sensibilité et sont limitées à un nombre restreint de paramètres. La technique de « Laser Induced Breakdown Spectroscopy » (LIBS), ayant fait ses preuves pour l'analyse des solides, y compris dans les explorations exo-terrestres, pourrait répondre à certains besoins pour les liquides dont, par exemple, l'analyse *in-situ* de la contamination des eaux. La pollution par les métaux, en provenance le plus couramment de rejets industriels ou miniers, est une préoccupation importante pour les enjeux de santé publique. Il est intéressant et important de savoir si la technique LIBS pourrait permettre le dosage *in-situ* ou en ligne des métaux dans les eaux.

La technique LIBS présente une sensibilité souvent plus faible que celle d'autres techniques analytiques de laboratoire, mais a pour avantage de permettre des analyses multi-élémentaires sur le terrain et en temps réel.

Pour qu'elle soit opérationnelle sur le terrain dans des conditions de composition et de limpidité de l'eau très diverses, il est nécessaire d'optimiser les conditions expérimentales de l'analyse. En effet, aucune référence bibliographique ne mentionne les effets pouvant être induits sur le signal par la forme physico-chimique et la concentration des éléments présents dans l'eau et la dérive pouvant être engendrée par la matrice organique et minérale de l'eau sur les résultats analytiques.

Ainsi l'objectif de ce travail est d'étudier et de comprendre la technique LIBS pour son application à l'analyse de métaux dans des eaux. Les éléments à analyser peuvent se présenter sous différents états physiques et notamment sous forme particulaire et la composition des matrices des eaux peuvent influencer la création du plasma et donc générer un effet de matrice néfaste à une bonne analyse. Le travail s'est donc articulé autour de deux parties principales :

- l'étude de l'effet des particules ;
- l'étude des effets de matrice créés par des exemples de charge organique et minérale de l'eau.

Le mémoire s'organise selon le plan suivant :

Le premier chapitre traite du contexte de la pollution de l'eau par les métaux, des avantages et inconvénients des technologies d'analyses traditionnelles et de l'intérêt de développer des moyens d'analyses *in-situ* comme la LIBS ;

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la technique LIBS et des études d'optimisation mises en œuvre pour le travail ;

Le troisième chapitre présente nos conclusions sur les deux principaux axes : l'effet de la taille des particules et les effets de matrice.

Chapitre I - Synthèse bibliographique

I-1- Importance de l'eau

La vie ne serait pas possible sans eau et la disponibilité d'une eau saine pour la consommation humaine est un enjeu majeur dans le monde. La pollution des eaux continentales est un problème qui touche tous les continents et qui conditionne les équilibres de la vie aquatique ainsi que l'alimentation en eau potable. L'eau douce ne représente que 3 % de la quantité totale disponible et seulement 0,06 % est facilement accessible pour les usages de l'Homme, (Ahuja, 2009).

L'UNESCO, dans son dernier rapport du programme mondial des Nations Unies pour l'évaluation des ressources en eau (WWAP, 2012), divise les usages de l'eau en cinq grands secteurs :

- l'alimentation et l'agriculture, qui représentent la majorité des prélèvements d'eau à l'échelle mondiale ;
- l'énergie, pour laquelle les quantités utilisées sont rarement citées et sont donc mal connues ;
- l'industrie, qui couvre une gamme exceptionnellement large d'activités avec des impacts majeurs sur la quantité et la qualité des ressources locales d'eau et sur l'environnement ;
- les usages domestiques et urbains qui incluent l'eau de consommation humaine et les utilisations ménagères telles que la cuisine, le nettoyage, l'hygiène et certains aspects d'assainissement ;
- les écosystèmes, pour lesquels la qualité et la quantité d'eau doivent être suffisantes pour permettre leur maintien et leur équilibre dans le temps.

Les usages domestiques, industriels et agricoles ont altéré les caractéristiques chimiques, biologiques et physiques des eaux, ont bouleversé l'intégrité de l'écosystème et induisent des risques pour l'environnement et la santé humaine.

Le programme mondial des Nations Unies pour l'évaluation des ressources en eau (WWAP, 2012) indique que l'eau de consommation insalubre et l'assainissement inadapté induisent environ 3,1 % de tous les décès dans le monde avec 1,7 millions de décès annuels liés à l'ingestion d'eau contaminée par des microorganismes pathogènes. Plus de 90 % de ces décès liés à des maladies d'origine hydrique touchent des enfants de moins de cinq ans. Ce sont principalement les populations pauvres qui souffrent le plus car vivant à proximité de cours d'eau de qualité souvent dégradée et incapables de payer l'eau potable. Très souvent, ce sont les femmes ou les enfants qui sont contraints de parcourir de longues distances pour trouver de l'eau potable pour la consommation de leur famille.

Deux milliards et demi de personnes sont privées d'installations sanitaires et 80 % des eaux usées ne sont pas traitées et déversées directement dans les cours d'eau dans les pays en voie de développement. La contamination de l'eau est également liée à l'absence ou au traitement inadéquat des déchets urbains, miniers et industriels et aux excès d'intrants liés aux pratiques agricoles. Les déversements de pesticides sont estimés à plus de 2 millions de tonnes par an sur notre planète (PNUE, 2012c). L'activité industrielle libère environ chaque année 300 à 400 millions de tonnes de métaux lourds, de solvants, de boues toxiques et autres déchets dans l'environnement (WWAP, 2009). Environ 700 nouveaux produits chimiques sont introduits dans le commerce chaque année aux États-Unis seulement (Stephenson, 2009).

Malgré cela, l'ampleur exacte de la contamination de l'eau reste une inconnue à l'échelle globale et même très souvent à l'échelle locale. Ces méconnaissances signifient que les pays ne sont généralement pas en mesure de trouver les moyens appropriés pour résoudre le problème de la qualité des ressources en eau (PNUE, 2012b). Malgré quelques succès régionaux dans l'amélioration de la qualité de l'eau, il n'existe pas de données suggérant une amélioration globale de la qualité de l'eau à l'échelle mondiale (OMS/UNICEF, 2012).

L'approvisionnement suffisant d'eau de qualité appropriée aux usages est un élément clé dans la santé et le bien-être des humains et des écosystèmes. Pour des raisons sociales et de développement économique, la qualité de l'eau est une préoccupation mondiale mais son importance est croissante en raison de l'augmentation de la démographie, de la demande et de la diversité des pollutions liées aux progrès de la chimie moderne. Les risques de dégradation sont traduits directement en impacts sociaux et économiques. Malgré la prise de conscience, le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE), estime que plus de 50 % des eaux usées rejetées dans les eaux douces et les zones côtières ne sont pas traitées (PNUE, 2012a).

A l'échelle mondiale, l'OMS a édicté des recommandations relatives à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine (EDCH) suivant 4 aspects : microbiologique, chimique, radiologique, acceptation (OMS, 2011). Aux États Unis à travers l'USEPA (2012) ou au sein de l'Union européenne (UE), notamment via sa Directive 98/83/CE, une réglementation pour la qualité des EDCH est proposée. L'UE a également publié une directive cadre (Directive 2000/60/CE) et des directives filles pour la protection des ressources en eau.

L'OMS adopte une approche globale depuis la source de pollution jusqu'à l'utilisateur final incluant les transports et les traitements subis par l'eau. En ce sens, les sources de contaminations chimiques sont divisées en cinq groupes (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Classification des sources de contaminants chimiques des eaux selon l'OMS (2012)

Sources	Exemples
Naturelles	Roches, sols, effets géologiques, bouleversements de l'environnement et climatique ...
Industrielles et urbaines	Mines (industries extractives), industries manufacturières et de transformation, eaux usées, déchets solides, ruissellement urbain, fuites de carburant
Agriculture	Fertilisants, pratiques intensives d'élevages, pesticides ...
Traitement des eaux ou matériaux en contact avec l'eau de consommation	Coagulants, matériaux et revêtements de canalisations, sous-produits de la désinfection
Désinfectants utilisée en santé publique	Larvicides utilisés dans le contrôle des insectes vecteurs de maladies

La technique LIBS étant, à la base, une technique d'analyse élémentaire, nous focaliserons notre étude sur le dosage des métaux provenant des sources industrielles et urbaines.

I-2 - Contamination de l'eau par les métaux

Les rivières sont des systèmes longitudinaux qui se trouvent soumis aux influences des conditions climatiques, géographiques et humaines des zones qu'elles traversent. Les conditions climatiques influent d'une manière décisive sur les débits, la régénération des eaux ou la capacité de transporter les matériaux distincts le long de son cours. Ainsi, dans des zones de pluies abondantes, les mouvements d'eau facilitent les phénomènes d'échange entre les phases solide et liquide, la régénération de la qualité après un épisode de pollution et le transport des sédiments jusqu'à la mer. Dans les espaces à faible taux de pluviométrie, les eaux sont retenues dans les zones basses avec une faible capacité de renouvellement entraînant une accumulation de substances polluantes dans les sédiments.

Dans ce contexte, les métaux ont un grand impact écologique. Ils s'introduisent dans les milieux aquatiques par dissolution ou transport particulaire et s'accumulent dans les biomasses et les sédiments. De nombreuses études ont été réalisées dans les systèmes naturels sur les niveaux de contamination en métaux dans les écosystèmes aquatiques (Guedron, 2008 ; Ferreira, 2009)

Quelques métaux sont considérés comme des micronutriments essentiels (Zn, Cu, Cr (III), Co, Fe, Mn) mais sont toxiques aux concentrations élevées, tandis que d'autres (Pb, Hg, Cd, As) n'ont pas de fonction métabolique et sont toxiques à faibles doses même si certains micro-organismes sont en mesure de survivre et se développer dans des milieux fortement contaminés en ces métaux (Fernández-Turiel *et al.*, 1995 ; Bradl, 2005).

I-2.1 Origines des pollutions

Les apports sont d'origine anthropique (activités minières, industrielles, agricoles ou domestiques, eaux usées, déchets solides), ou naturelle depuis les sols en contact avec l'eau et des dépôts à l'air libre (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Éléments sur l'origine de quelques métaux dans des eaux et principaux effets sur les êtres vivants (Fernández-Turiel et al., 1995 ; Bradl, 2005).

Élément	Origine	Effets sur les métabolismes
Ag	Milieu géologique, photographique, électrodéposition	Bio-accumulable. Ralentissement des réflexes conditionnés et diminution des réactions immunitaires à forte dose. Coloration bleu-grise de la peau, des muqueuses et des yeux
As	Milieu géologique, pesticides, industrie minière.	Associé aux protéines, complexes avec des enzymes. Bio-accumulable. Hyperkératose, toux, infarctus, diarrhées... Cancérigène, inhibe la production de l'ATP.
B	Charbon, détergents	Essentiel pour quelques plantes; toxique: toxicité rénale à forte dose et chronique sur les organes reproducteurs.
Ba	Peintures (blanc persistant), Industries du papier, du verre et des céramiques.	Accumulatif. Atteinte des reins et du cœur.
Be	Charbon, industrie spatiale et nucléaire.	Toxicité aigüe et chronique, peut-être cancérigène, berylloses (fibroses pulmonaire) insuffisance respiratoire progressive.
Cd	Industrie minière, électrodéposition, tuyauteries.	Remplace biochimiquement le Zn, génère tension élevée et maladies rénales, détruit le tissu testiculaire et les hématies, toxique pour le biote aquatique, inhibiteur enzymatique; accumulatif dans le foie, les reins et le pancréas. Toxique pour la reproduction.
Co	Milieu géologique, industrie minière, métallurgie.	Oligoélément à dose infime, partie de la vitamine B-12, cancérigène possible
Cr	Électrodéposition, tannage.	Élément essentiel à niveaux de trace, facteur d'intolérance au glucose, apparition de diabète, Cr(VI) cancérigène, Cr(III) essentiel.
Cu	Milieu géologique, industrie minière, électrodéposition, rejets industriels.	Élément essentiel à niveaux de trace, activité enzymatique, faible toxicité chez les animaux, toxique pour les plantes et algues à niveau modéré. Troubles gastro-intestinaux.
Hg	Milieu géologique, industrie minière, pesticides, tubes fluorescents au néon.	Bio-amplificateur. Toxicité aigüe et chronique, spécialement à l'état de complexe organométallique, symptômes psychopathologiques et du métabolisme.
Fe	Milieu géologique, corrosion des métaux, rejets industriels.	Nutriment essentiel, composant de l'hémoglobine, sa déficience génère l'anémie, faible toxicité.
Mn	Milieu géologique, industries minières.	Élément essentiel, faible toxicité chez les animaux, toxique pour les plantes.
Mo	Milieu géologique, industries minières.	Élément essentiel, toxique à fortes concentrations.
Ni	Rejets industriels.	Irritant, allergisant, atteintes rénales, possible cancérigène
Pb	Milieu géologique, industrie minière, essence, canalisations, certaines peintures anciennes	Toxique (anémie, reins, système nerveux). Inhibition de la synthèse de l'hémoglobine, accumulatif, atteinte du QI.
Se	Milieu géologique.	Essentiel à basse concentration, toxique à fortes concentrations, troubles digestifs, caries, atteintes nerveuses à fortes doses
Sn	Rejets industriels.	Effets toxiques sur la reproduction pour le tributyl-étain, et les autres organo-étain ; Pneumoconioses, irritations, atteintes nerveuses.
V	Milieu géologique.	Irritant.
Zn	Milieu géologique, rejets industriels.	Essentiel pour quelques métalloenzymes. Très faible toxicité.

Les métaux peuvent contaminer les milieux aquatiques à l'état dissous et sous forme particulaire par diffusion à partir des terrains, des rejets d'origine anthropique, des dépôts atmosphériques et par la remobilisation des sédiments. Les métaux provenant de l'érosion des roches résultent de phénomènes mécaniques et chimiques. Plus petits sont les fragments, plus la surface disponible favorisant une activité chimique est importante. Il en résulte la dissémination de métaux sous forme particulaire ou dissoute, transportés par les eaux superficielles. Les milieux aquatiques sont utilisés comme un vecteur d'évacuation des eaux résiduelles industrielles pour les rejets d'effluents liquides ou de matériaux résiduels solides. Des exemples de teneurs en métaux dissous dans des eaux de rivières, baies ou estuaires sont indiqués dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Exemple de gammes de concentration (nmol/L) de métaux dissous dans l'eau de baies marines et d'estuaires hautement industrialisés dans le monde.

	As	Pb	Cd	Cu	Zn	Référence
Baie «Blanca» (Argentine)		0,38 - 7,53	0,18 - 2,46			Botté <i>et al.</i> , 2007
Iture (Ghana)		20 - 75	11-41		400 - 2450	Fianko <i>et al.</i> , 2007
Gironde (France)		0,04 - 2,8	0,004 - 0,4	0,42 - 6,46	1,1 - 66,6	Masson <i>et al.</i> , 2006
Tamise (UK)		16,3	0,32	31,3	92	Power <i>et al.</i> , 1999
Río de Huelva (Espagne)	2,6 - 8,3	0,9 - 5	0,4 - 2,9	8,4 - 45,8	24,28 - 130,3	Power <i>et al.</i> , 1999
Baie «Tianjin Bohai» (Chine)	0,8 - 2	3,6 - 12,6	0,08 - 0,19	1,6 - 4,1	3 - 55	Wei <i>et al.</i> , 2008
Baie «Port Philips» (Australie)	0,8 - 3,3	0,7 - 3,6	<0,05 - 0,41	0,5 - 5,6	<2 – 30	Phillips <i>et al.</i> , 1992

L'émission de matière sous forme de particules dans l'atmosphère se produit à partir des rejets gazeux (automobiles, usines, etc.), des incendies de forêt et des émissions volcaniques. Les concentrations en métaux dans les particules atmosphériques en milieu urbain sont très supérieures à celles en milieu rural comme illustré dans le tableau I-4.

Tableau I-4 : Concentrations typiques en métaux dans l'atmosphère et émissions mondiales estimées (OMS, 2010).

Élément	Particules atmosphériques (ng/m ³)		Émissions Mondiales (10 ³ t/an)	
	Milieu urbain	Milieu rural	Sources naturelles	Sources anthropiques
Fe	100-10000	100-10000		
Ni	1-500	1-50	26	47
Cu	10-1000	2-100	19	56
Zn	200-2000	5-100	4	314
As	5-300	1-20	-	-
Cd	0,5-200	0,5-10	0,96	7,3
Pb	10-10000	5-500	19	449

Les particules, toujours présentes dans les eaux naturelles, et dans les eaux superficielles, sont d'origines minérale, organique ou biologique. Elles entrent dans la composition des « colloïdes » ou « particules colloïdales » quand leur taille s'étend du nanomètre au micromètre (Wilkinson et Lead, 2007). Le système colloïdal est un mélange, constitué d'au moins une phase dispersée dans un milieu suspensif. Au-delà du micromètre les particules sont appelées « matières en suspension ».

I-2.2 Législation

Les valeurs limites réglementaires sont de plus en plus strictes pour la qualification des EDCH. En 2009, en Europe, 33 paramètres sont listés pour le contrôle de la qualité de l'eau, contre 6 à la fin du XIX^e siècle. Les valeurs limites de certains métaux ont plusieurs fois été revues à la baisse en raison de leur bioaccumulation (Directive cadre 2008/105/CEE). Par exemple, dans le cas du plomb, la valeur limite en Europe est passée en 20 ans de 50 à 10 µg/L pour éviter le saturnisme et l'impact négatif sur le quotient intellectuel de l'enfant. La réglementation européenne exige que le contrôle de qualité ne soit plus seulement effectué en sortie de filière de traitement et sur le réseau public de distribution d'eau, mais également aux points d'usage.

I-2.2-a L'eau destinée à la consommation humaine

Quel que soit l'usage qu'en fera le consommateur, l'eau arrivant aux points d'usage doit être « potable », c'est-à-dire conforme aux exigences de la réglementation en vigueur. L'OMS établit pour chaque paramètre, des recommandations internationales (OMS,

2011) qui sont adaptées dans chaque région ou pays, en fonction de l'état sanitaire et des considérations économiques locales, pour aboutir aux normes réglementaires nationales. Pour le cas des métaux les recommandations sont résumées dans le tableau I-5 :

Tableau I-5 : Tableau comparatif des valeurs limites des métaux pour les eaux destinées à la consommation humaine selon les recommandations de l'OMS et les principales réglementations internationales. (OMS, 2011; USEPA, 2012; UE, 1998)

Élément	OMS (mg/L)	USEPA (mg/L)	UE (mg/L)
As	0,01	0,01	0,01
Ba	0,7	2	
B	2,4		1,0
Cr	0,05	0,1	0,05
F	1,5	4,0	1,5
Mg	0,4	0,05	0,05
Mo	0,07		
Se	0,04	0,05	0,01
U	0,03	0,03	
Cd	0,003	0,005	0,005
Hg	0,006	0,0002	0,001
Cu	2	1,3	2
Pb	0,01	0,015	0,01
Ni	0,07		0,02

I-2.2-b Les rejets industriels

Dans le cas des rejets industriels et à cause de la diversité de leurs contenus, les normes de rejet sont très variables.

Aux États-Unis, c'est l'USEPA qui élabore les limites de charges totales de rejets dans les eaux pendant une journée (TMDL, Total Maximum Daily Load program) (CWA, 2011) et c'est le « Clean Water Act » qui réglemente les rejets de « polluants toxiques » dans les cours d'eau. Il s'agit du système national d'élimination des rejets de polluants (NPDES, 2012; Feldman, 2007). Les installations industrielles qui déversent directement leurs rejets dans un cours d'eau sont soumises à des conditions qui comprennent une exigence à la fois de la spécificité chimique et de la toxicité globale des effluents (USEPA, 2004).

Dans le cas de l'Union Européenne (UE), c'est la directive cadre 2008/105/CEE qui a pour objectif de prévenir les dégradations de l'environnement provoquées par les rejets

des eaux et qui impose les valeurs limites sous forme de moyennes annuelles (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Valeurs seuils des métaux dans les rejets industriels selon la directive européenne 2008/105/CE.

Dénomination (selon directive)	Valeur moyenne annuelle (mg/L)	Concentration maximale admissible (mg/L)
Cd et ses composés	0,25	1,5
Pb et ses composés	7,2	-
Hg et ses composés	0,05	0,07
Ni et ses composés	20	

Les directives fixent des méthodes pour réaliser les mesures dans l'eau.

I-3 - Analyse des métaux dans l'eau

Il existe une large gamme de méthodes et de technologies d'analyse des métaux dans les eaux, des très simples aux très sophistiquées, des très rapides aux plus fastidieuses, de mise en œuvre très aisée à très complexe avec une large gamme de limites de détection (LD) et de variabilités sur la mesure. Nous décrivons les principales méthodes et techniques recommandées par l'USEPA et l'UE pour l'analyse des eaux (Tableau I-7).

Tableau I-7 : Méthodes suggérées pour l'analyse de certains métaux pour l'UE et les USA.

Eléments	Technique	UE	USA
33 éléments dont Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, U, V, W, Zn, Zr	ICP-AES	NF EN ISO 11885	Méthode 200.7, 200.5
Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V, Zn	ET-AAS	NF EN ISO 15586	Méthode 200.9
62 éléments dont Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, U, V, W, Zn, Zr	ICP-MS	NF EN ISO 17294-2	Méthode 200.8 / SM 3125-2009
Ag, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	AAS	NF EN ISO 15587-1 / FD T 90-112	

Dans un cas idéal, les échantillons sont analysés *in situ* sans nécessiter de prélèvement, de stockage et de transport au laboratoire. Cependant, cela s'avère être rarement le cas notamment en raison des limites de sensibilité et de fiabilité des instruments de mesure de terrain (Bendicho *et al.*, 2012). Une attention particulière doit être prise pour éviter les contaminations interférentes (dilution, pureté des filtres, des flacons, interférences entre échantillons, réactions entre l'échantillon et le conteneur...) (Butler *et al.*, 2012). Dans le cas de composants inorganiques, des flacons en polyéthylène ou polypropylène sont recommandés (Mester et Sturgeon, 2003). La procédure classique demande des prélèvements et des traitements de pré-concentration que nous décrirons de manière succincte.

Le prélèvement

Le prélèvement est la première étape d'une importance considérable dans l'analyse de tous les compartiments de l'environnement et notamment d'un échantillon d'eau. L'échantillon prélevé doit être représentatif et des méthodes d'échantillonnage différentes peuvent être appliquées compte tenu de la gamme de concentrations et la forme physico-chimie de l'échantillon (Dean, 2003 ; Kremling *et al.*, 2007). En France, la réglementation exige l'application des normes NF EN ISO 5667-1 sur les procédures d'échantillonnage et plus spécifique AFNOR FD T90-523-1 (2008) et les techniques d'échantillonnage des eaux résiduaires et industrielles.

Pré-traitement de l'échantillon

Les dosages portent sur les métaux dissous et particuliers ainsi que la concentration totale. Les échantillons destinés à l'analyse totale sont acidifiés. L'analyse de la phase dissoute est réalisée après filtration sur des membranes de porosité moyenne de 0,45 µm (AFNOR, 2008) préalablement nettoyées par un rinçage acide afin d'éviter la contamination de l'échantillon. (Nollet et Gelder, 2007).

Dissolution ou digestion : Avant le dosage, il est nécessaire un procéder à une « dissolution/digestion » destinée à libérer les métaux liés aux différents substrats (i.e. matière organique, complexes, etc.) et mettre en solution l'analyte.

Pré-concentration : si les techniques d'analyses nécessitent une étape de pré-concentration, elle peut être réalisée par procédé de co-précipitation (Saracoglu *et al.*, 2003 ; Soylak *et al.*, 2005) ou par évaporation (Siqueira de Lima *et al.*, 2005 ; Yanagimachi *et al.*, 2005). Une pré-concentration sélective peut être employée avec des résines échangeuses d'ions (Cekic *et al.*, 2004 ; Jimenez *et al.*, 2002 ; Hirata *et al.*, 2000, Hejazi *et al.*, 2004 ; Liu *et al.*, 2004 ; Martinez-Barrachina et del Valle, 2006). Cependant certaines techniques deviennent suffisamment sensibles (ICP-MS, ICP-AES DPAS,...) pour ne pas avoir recours à une étape de pré-concentration

I-3.1 Absorption UV-Vis

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-Vis) mesure l'atténuation d'un faisceau de lumière qui passe à travers un échantillon avec absorption à des longueurs d'onde (λ) plus ou moins spécifiques. La concentration d'un analyte dans une solution peut être déterminée en mesurant l'absorbance à une longueur d'onde et en appliquant la loi de Beer-Lambert. Cette méthode n'est pas appliquée dans les laboratoires de contrôle de qualité en raison de ses limites de sensibilité mais est utilisée dans les trousseaux de mesure de terrain en réalisant des réactions spécifiques dont les produits de réaction absorbent dans l'UV ou le visible. Des limites de quantification de 0,1 mg/L pour le Cu, 0,08 mg/L pour le Hg et 1,2 mg/L pour le Fe ont été reporté par Thomas et Burgess (2007).

Les progrès en instrumentation scientifique, réalisés ces deux dernières décennies, et notamment, la haute qualité de transmission dans l'ultra-violet des fibres optiques, les détecteurs matriciels accessibles et sensibles et la chimiométrie ont amené la spectroscopie UV/Vis dans le domaine de la mesure en ligne et ont ouvert une variété de nouvelles applications en ligne et notamment pour la surveillance des eaux contaminées et la détection de la pollution (Bosch Ojeda et Sánchez Rojas, 2009 ; Bakeev, 2010).

Avantages : La spectroscopie UV/Vis est une méthode rapide, simple d'usage et multi-élémentaire, dans un temps d'analyse court ce qui la rend utile pour la surveillance de

l'eau en ligne et en temps réel. Elle est utilisable avec de petits appareils transportables, de faible coût d'entretien, par du personnel à formation réduite.

Inconvénients : sont généralement cités la sensibilité à la turbidité, la fréquence d'étalonnage, la saturation du signal induisant parfois la nécessité de dilution de l'échantillon, la durée de vie des réactifs.

I-3.2 Spectrométrie d'émission atomique de flamme (AES) et spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AAS)

Parmi les méthodes spectrométriques, l'AES et l'AAS sont particulièrement utiles pour effectuer des analyses de l'eau. Il s'agit de méthodes relativement peu coûteuses, qui présentent une sensibilité suffisamment élevée pour la détermination des principaux métaux dans la plupart des systèmes aquatiques.

Dans les deux cas l'échantillon est aspiré à travers un capillaire à l'aide d'un gaz (l'air) ou comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. L'aérosol est mélangé ensuite avec un complément d'air et combustible (couramment acétylène) dans une chambre de pré-mélange. Ce mélange arrive à la base du brûleur et pénètre ensuite dans une flamme laminaire où s'effectuera l'atomisation. Lorsque la solution est pulvérisée dans la flamme, l'eau et le solvant s'évaporent, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme (2500 °K) (Skoog *et al*, 2012).

La durée de passage de l'échantillon dans la flamme est très courte ou seule une fraction de celui-ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. La limite de détection à la fois pour l'AES et l'AAS est de l'ordre du 100 µg/L.

Dans le cas de l'AAS, c'est l'absorption d'une source de lumière à la longueur d'onde caractéristique de l'élément mis à l'état d'atomes neutres en phase vapeur. La source de lumière qui traverse la flamme est constituée par une lampe à cathode creuse, dont la

longueur d'onde de l'émission correspond à l'élément à doser. Le rapport des intensités incidente et transmise, est proportionnel à la quantité d'atomes de l'élément à doser et permet de déterminer sa concentration dans la solution par rapport à la gamme de calibration.

Dans le cas de l'AES, il n'y a pas de source lumineuse. C'est la mesure de l'intensité de l'émission spontanée des espèces excités qui permet d'en déduire la concentration par étalonnage préalable (Nollet et Gelder, 2007).

Les techniques AAS et AES sont encore très répandues, grâce à leur prix relativement faible, et compte tenu de leur polyvalence et de leur simplicité d'utilisation, elles sont devenues des méthodes largement utilisées pour la détermination des métaux dans les échantillons aqueux. Par contre, elles permettent de doser seulement quelques éléments à des concentrations de l'ordre du mg/L (Ag, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). Une pré-concentration simple peut être réalisée au préalable pour augmenter la sensibilité. En cas d'éléments dits « majoritaires », une dilution est nécessaire (Ahuja, 2009).

Si les volumes disponibles sont insuffisants, elles sont souvent remplacées par des techniques comme la spectrométrie d'absorption électrothermique (ET-AAS).

I-3.3 Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ET-AAS)

La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ET-AAS) ou spectroscopie d'absorption atomique à four de graphite (GF-AAS) est une méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption de radiations lumineuses par des éléments mis à l'état d'atomes neutres en phase vapeur. La source de lumière est constituée par une lampe à cathode creuse adaptée à chaque élément à doser.

Elle est composée d'un tube de graphite pyrolytique de 2 cm de long et 5 mm de diamètre contenant une plate-forme dite de L'vov sur laquelle est déposé l'échantillon à analyser. Le tube de graphite, placé sous atmosphère inerte d'argon (ou éventuellement d'azote) pour éviter son oxydation, est chauffé de manière résistive afin de vaporiser et

atomiser l'échantillon. Le système suit un protocole de montée en température. Il est possible de distinguer quatre étapes : i) le séchage, pendant lequel le solvant est évaporé; ii) la pyrolyse, qui permet de se débarrasser des composés organiques et volatils de la matrice sans toucher à l'analyte ; iii) l'atomisation, au cours de laquelle l'analyte est vaporisé et atomisé, formant un nuage d'atomes d'analyte libres dans le tube; iv) le nettoyage qui permet d'éliminer les composés résiduels de la matrice avant l'analyse suivante (Namiesnik *et al.*, 2009).

Avantages : La technologie d'ET-AAS présente de nombreux avantages. Le chauffage rapide du four de graphite lors de l'étape d'atomisation produit une haute densité des atomes dans le parcours du faisceau de lumière, et par conséquent une haute sensibilité pour la plupart des métaux. Ceci explique les limites de détection 100 fois meilleures que celles obtenues avec l'AAS. La limite de détection pour l'ET-AAS est de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Elle permet d'analyser des microvolumes (injection de 5-100 μL), ce qui est non négligeable lorsque la quantité d'échantillon disponible est limitée.

Inconvénients : La mesure est mono élémentaire. Les interférences spectrales sont dues principalement à la matrice résiduelle constituée de différents éléments présents dans l'échantillon. Principalement des sels (majeurs par rapport aux traces), et des complexes organiques et inorganiques très stables, absorbants durant l'atomisation à la même longueur d'onde que le composé étudié.

Pour corriger ces interférences, il est possible de décaler les signaux par effet Zeeman par application d'un fort champ magnétique. La durée de l'expérimentation est relativement longue, c'est pourquoi, l'emploi de l'ET-AAS est généralement restreint à la détection d'ultra traces.

I-3.4 Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) et spectroscopie de masse avec plasma couplé par induction (ICP-MS)

La spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Elle offre des

possibilités très intéressantes, avec peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux, une grande stabilité, une bonne reproductibilité, et un très faible bruit de fond (Rodier *et al.*, 2009).

Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les végétaux, les métaux, les roches, les céramiques (Murray *et al.*, 2000). Les matériaux solides sont préalablement soumis à une dissolution. Son champ d'applications couvre plusieurs secteurs : agronomie, minéralogie, géochimie, sciences environnementales, industries (Bounouira, 2007).

L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création un plasma. Les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000 °K (Dean, 2005).

Les eaux sont préalablement filtrées et acidifiées. Dans les cas d'échantillons contenant des matières en suspension ou pour des sédiments une mise en solution est nécessaire.

Le principal avantage de l'ICP-AES est d'être pratiquement insensible aux effets de matrice. Cette technique multi-élémentaire se caractérise aussi par une très grande sensibilité jusqu'au µg/L (Perkin Elmer, 2000).

Les principales composantes d'un ICP-AES sont:

- Un système d'introduction d'échantillon (nébuliseur) ;
- Une torche ICP ;
- Un générateur radio fréquence ;
- Un système optique qui permet d'acquérir des spectres d'émission du plasma ;
- Un système de traitement de signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.

Des effets de matrice apparaissent toutefois sur certains éléments présents en grande quantité (par exemple, en géochimie, sur l'Aluminium). La pente de la droite de réponse doit être ajustée en fonction des concentrations des autres éléments majeurs co-existants. Il faut ensuite prendre en compte des interférences spectrales principalement de deux types (Patniak, 2010).

- Interférences entre pics : le pic de l'élément à analyser est situé à proximité d'un pic d'un autre élément ;
- Interférence pic/fond : l'élément interférent provoque une montée du fond dans la zone où se trouve le pic analysé (exemples : interférences de Al sur W, de Ca sur Eu).

La spectroscopie de masse avec plasma couplé par induction (ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) est un instrument qui offre une grande sensibilité pour le dosage des traces. L'ICP-MS permet l'analyse de presque tous les éléments du béryllium à l'uranium. Il est devenu un instrument incontournable pour l'analyse des éléments en trace et ultra-traces dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux, depuis la matière organique jusqu'aux composants électroniques. Comme en ICP-AES, l'échantillon à analyser subit d'abord une dissolution. La solution ainsi obtenue est introduite dans une chambre de vaporisation qui forme un aérosol de très fin à l'aide d'argon. L'aérosol est envoyé dans un plasma d'argon à très haute température (entre 5 000 et 10 000 °C), nécessaire pour ioniser la plupart des éléments.

Les ions produits sont acheminés vers l'analyseur de masse. L'interface entre la torche plasma et le spectromètre de masse est constituée de deux cônes successifs. Le premier cône (échantillonneur) sert à extraire les ions du plasma. Le deuxième (écrémeur) permet de centrer le jet supersonique. Sa fonction est de transférer un échantillon représentatif du plasma d'ions vers une chambre sous vide où les ions sont ensuite focalisés. Le transfert des ions se fait par pompage, depuis la partie torche sous pression atmosphérique vers le quadripôle et le détecteur opérant sous vide (Bouhnick-Le-Coz *et al.*, 2001).

Après séparation par champ électrique ou magnétique (suivant les modèles et les performances de résolution en masse souhaitée), les ions sont détectés et comptés par un multiplicateur d'électrons.

L'ICP-MS peut être utilisé pour mesurer des rapports isotopiques et son domaine de prédilection est l'analyse multi-élémentaire des éléments trace. La technologie permet d'analyser en quelques minutes 50 à 70 éléments différents à partir des matériaux les plus variés avec une excellente sensibilité proche du ng/L.

Quatre grands types d'interférences sont à considérer (Ayrault, 2011 ; Bounira, 2007):

- (1) l'existence de deux isotopes de même masse pour deux éléments différents;
Exemple: $^{87}\text{Rb}^+$ et $^{87}\text{Sr}^+$;
- (2) la formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes. Exemples : $^{40}\text{Ar } ^{16}\text{O}^+$ et $^{56}\text{Fe}^+$, ou $^{40}\text{Ar } ^{16}\text{O } ^1\text{H} +$ et $^{57}\text{Fe}^+$;
- (3) Les interférences dues aux ions où aux molécules ionisées doublement chargées;
exemple $^{138}\text{Ba}^{++}$ et $^{69}\text{Ga}^+$;
- (4) Celles dues aux molécules poly-atomiques de type ArNa, ArCl.

Avantages : de grandes sensibilités avec des LD de l'ordre de l'ordre de 1-100 ng/L pour l' ICP-MS et 1-100 µg/L pour l' ICP-AES pour la plupart des éléments. La technique est multi-élémentaire avec une haute dynamique linéaire. La haute température du plasma permet de limiter les interférences.

Inconvénients : les constituants du plasma (Ar) et des solutions (H, O, et éventuellement N, P, S, Cl) constituent une difficulté pour le dosage des masses inférieures à 80.

I-3.5 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques ont été largement utilisées dans l'analyse des eaux. Elles peuvent être classées en deux types : potentiométrie et la voltampérométrie. Elles permettent l'étude de la composition des solutions électrolytiques en traçant des courbes courant-tension.

La potentiométrie, est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes, une électrode de mesure et une électrode de référence, plongées dans une solution.

Dans ce type de système, la différence de potentiel est une fonction de l'activité des ions correspondant à l'électrode spécifique. L'activité d'un ion est liée à sa concentration lorsque l'équilibre local est établi à la surface du capteur. Le potentiel généré est proportionnel au logarithme de la concentration selon la loi de Nernst (Bard et Faulkner, 2011).

Habituellement l'électrode de référence est un composé d'argent et de chlorure d'argent ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}/\text{KCl}_{\text{sat}}$). L'électrode de travail est une électrode sélective d'ions ou ISE (Ion Selective Electrode) qui répond à une seule espèce en solution (Wang et Anslyn, 2011). Les ISE ont un grand domaine d'applications dans une large gamme de concentration (Cioseck *et al.*, 2011 ; Brown et Milton, 2005). Cependant, il peut exister des interférences avec des ions présentant des propriétés chimiques semblables. Par exemple, une ISE des ions Cd^{2+} peut avoir comme ions interférents Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} (Haider, 2004). La sensibilité croisée à d'autres ions qui peuvent être présents dans la solution échantillon est un élément à prendre en compte.

La voltampérométrie, se réfère à une classe de techniques électrochimiques pour laquelle le courant est mesuré à une électrode de travail en fonction d'un potentiel qui lui est appliqué. Le graphique courant-potentiel résultant de cette analyse est nommé voltamogramme. Sous le terme voltampérométrie sont rassemblées l'ensemble des techniques analytiques où la mesure se fait à courant non-nul et ses applications ont été examinées en détails notamment par Bard et Faulkner (2001).

Parmi l'ensemble de variétés, l'une des plus efficaces, pour la caractérisation de la spéciation des métaux traces, est basée sur des mesures électrochimiques par voltampérométrie en redissolution (« stripping »), principalement la DPASV (voltampérométrie différentielle à impulsion en redissolution anodique) et l'adSV (voltampérométrie adsorbtive en redissolution anodique) (Locatelli et Torsi, 2001). Elles sont appropriées à des mesures automatiques en ligne ou *in situ*, sans être très onéreuses, par rapport aux techniques classiques (l'ICP-AES, l'ICP-MS, GF-AAS) (Brown et Milton, 2005). Elles permettent d'analyser une trentaine de métaux (dont : Ag, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) à des concentrations inférieures au $\mu\text{g/L}$, (Strasunke, 2010 ; Espada Bellido, 2010 ; Louis, 2008).

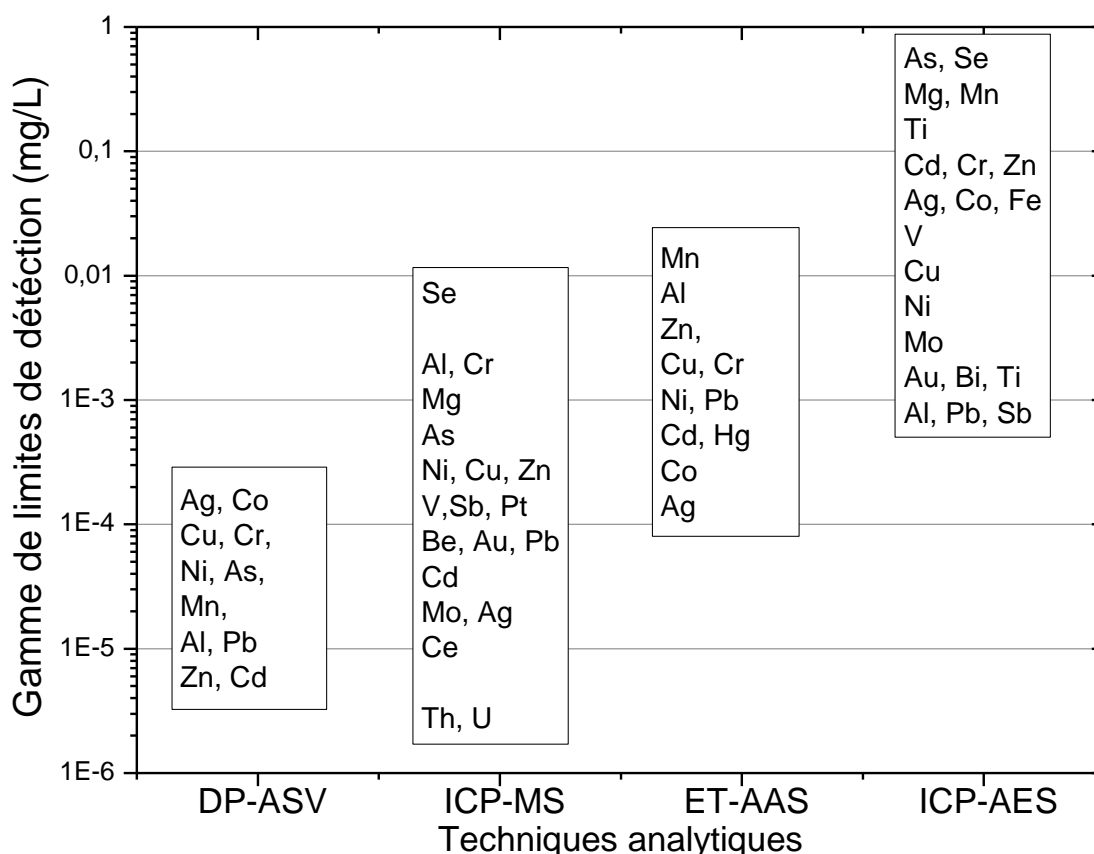
Ces techniques ont également l'avantage d'offrir la possibilité de caractériser la spéciation des métaux étudiés, si les conditions analytiques sont préalablement établies, (Bruland *et al.*, 2000; Muller *et al.*, 2001).

Les techniques électrochimiques souffrent d'un certain nombre de problèmes d'interférences, comme la formation de composés intermétalliques (Xie, 2004),

l'adsorption de substances organiques (Günzler, 2008) ou le recouvrement de pics (Pižeta *et al.*, 1999).

Le tableau I-8 illustre les LD obtenues par les différentes méthodes d'analyse présentées pour différents éléments.

Tableau I-8 : Gamme de limites de détection en µg/L obtenues pour les diverses techniques d'analyses des métaux (Nollet et Gelder, 2007 ; Ahuja, 2009, Brown et Miltoni, 2005).



I-4 La technologie LIBS

La méthode LIBS, par sa simplicité de mise en œuvre associée à des résultats en temps réel et à une absence (ou quasi absence) de préparation d'échantillon nous ont incité à développer cette étude pour déterminer si elle était adaptée à la détection d'éléments dans l'eau et si sa transposition dans un dispositif portable pouvait avoir des performances équivalentes à certaines des méthodes présentées plus haut.

L'acronyme anglais LIBS signifie « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy », c'est à dire la spectroscopie de plasma induite par laser. Le mot « Breakdown » peut être traduit en français par « explosion » ou « claquage ». Des informations détaillées sur cette technique peuvent être trouvée dans les ouvrages de Cremers et Radziemski (2006), Miziolek *et al.*(2006) et Noll (2012).

Le premier laser est réalisé aux USA par Maiman (1960a) et l'expérience du premier plasma produit par laser est publiée en 1962 par Brech et Cross (1962). Le développement de l'analyse par émission optique couplé à l'ablation laser suit très rapidement, développée en France par Debras-Guédon et Liodec (1963), par Korunchikov et Yankovskii (1966) en Russie et Wiggins *et al.* (1966) aux USA. Mais durant les deux décennies suivantes la LIBS reste ensuite peu développée. A partir des années 80, le nombre de travaux portant sur l'analyse spectrochimique par ablation laser a augmenté d'une part grâce à l'amélioration de la qualité des lasers Nd:YAG (Radziemski, 2002) et d'autre part grâce à l'amélioration de la performance des spectromètres et des détecteurs.

La LIBS est une technique spectroscopique versatile qui peut être utilisée pour l'analyse élémentaire avec pour avantages principaux :

- de permettre la réalisation d'analyses rapides et *in situ*, sans préparation de l'échantillon et sans prélèvement ;
- de permettre d'obtenir des informations multi-élémentaires de manière simultanée, pour tous les éléments du tableau de Mendeleïev ;
- de permettre d'effectuer des micro-cartographies de surface, afin d'obtenir la distribution des composants dans l'échantillon et, si nécessaire, de permettre d'obtenir des informations sur la composition interne et la stratigraphie du matériau par creusement ;
- de permettre de réaliser des mesures en milieu hostile ou dans des lieux peu accessibles.

La technologie LIBS peut prendre différentes formes adaptables à tout type de situations : mesures en milieu industriel, de terrain ou de laboratoire. Elle a notamment été développée ces dernières années pour un grand nombre d'applications comme pour

l'analyse de métaux (Kondo *et al.*, 2009 ; Lau et Cheung, 2009), d'échantillons environnementaux (Pandhija *et al.*, 2010 ; Santos *et al.*, 2009, Sirven *et al.*, 2007), de matériaux archéologiques (Guirado *et al.*, 2012), biologiques ou pharmaceutiques (Carvalho *et al.*, 2010 ; Green *et al.*, 2005). En parallèle, ont été développés des instruments portables (Palanco *et al.*, 2003 ; Palanco et Laserna, 2004 ; Anderson *et al.*, 2011 ; Vítková *et al.*, 2012) pour des applications de terrain et plus particulièrement pour le spatial (Cousin *et al.*, 2011 ; Lanza *et al.*, 2012). La LIBS peut être utilisé pour l'analyse en ligne, par exemple pour l'analyse du soufre dans des minerais (Gaft *et al.*, 2009), ou l'analyses multi-élémentaire des verres radioactifs (Yun *et al.*, 2002).

I-4.1 Principe

La mise en œuvre de la technologie LIBS est relativement simple mais fait appel à de nombreux phénomènes physiques complexes, (Hou et Jones, 2000 ; Radziemski et Cremers, 1989 ; Miziolek *et al.*, 2006). Elle consiste à concentrer l'énergie d'un laser sur le matériau à analyser afin d'obtenir des éclaircissements (densité surfacique de puissance) de l'ordre du GW/cm^2 . Ceci est réalisé en focalisant un faisceau laser pulsé dont l'énergie est temporellement concentrée sur une durée courte de quelques nanosecondes (ns) à la femtoseconde (fs).

Si l'éclaircissement dépasse le seuil d'ablation du matériau, il se produit une éjection de matière au niveau de l'interaction laser/surface. Dans le cas des lasers de durée nanoseconde, une interaction laser/matière-ablatée se produit contribuant à exciter et ioniser la matière. Cette interaction permet d'initier un plasma électriquement neutre composé d'atomes et d'ions excités (Zel'dovich et Raizer, 2002). Lors de son expansion dans le gaz environnant, le plasma se refroidit en émettant des rayonnements caractéristiques des atomes et des ions présents dans le plasma (Griem, 1997). Le spectre d'émission UV-visible ainsi émis lors de cette phase est collecté puis transmis par une optique de transfert vers un spectromètre optique permettant d'analyser la lumière collectée. Les raies d'émission de ce spectre permettent l'identification des éléments et la quantification est possible après un étalonnage.

Un exemple de montage typique est représenté sur la figure I-1. Il se compose d'un laser pulsé, d'un système de focalisation du faisceau sur l'échantillon, d'un système optique

de collecte et de transport du rayonnement émis par le plasma (fibre optique), vers un spectromètre couplé à un détecteur (mono- ou multicanal). L'ensemble est couplé à un ordinateur qui assure le pilotage de l'ensemble ainsi que l'acquisition et le traitement des spectres. Le principe du montage est similaire pour un gaz, un solide ou un liquide.

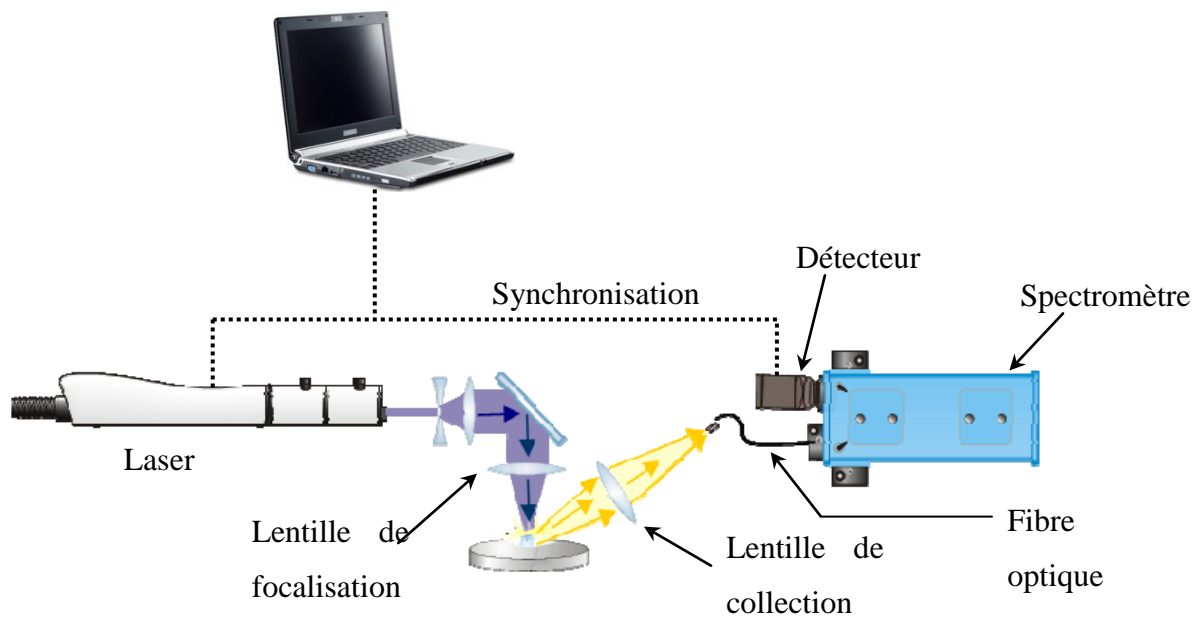


Figure I-1 : Schéma d'un montage LIBS standard (CEA)

I-4.2 Interactions physiques

Nous présentons de manière simplifiée les mécanismes physiques intervenant lors des différentes phases régissant une analyse LIBS. Les nombreux phénomènes physiques (Hahn et Omenetto, 2010) et la dynamique d'expansion du plasma rendent le procédé très complexe (Clair et L'Hermite, 2011). Sa compréhension permet la maîtrise de nombreux paramètres qui régissent l'interaction laser-matière et mieux comprendre et maîtriser les informations quantitatives que peut apporter la LIBS. Trois phases principales sont identifiées :

- une phase d'interaction laser-matière au cours de laquelle la matière de l'échantillon est vaporisée sous l'effet du transfert de l'énergie du laser à l'échantillon ;
- la création du plasma par interaction entre la vapeur atomique en formation et le laser, puis son évolution spatiale et temporelle ;
- l'émission d'un spectre lumineux, sa détection et sa transformation en un signal exploitable.

I-4.2 a Mécanismes physiques intervenant lors de la création d'un plasma par laser

- Interaction laser-matière

Les processus mis en jeu lors de l'ablation laser sont de nature photo-physique. Tout d'abord, les photons du rayonnement laser sont absorbés par le matériau cible. Cette absorption dépend de la longueur d'onde du laser et des propriétés optiques de l'échantillon. L'énergie communiquée va changer l'état du matériau, principalement par effet thermique et éventuellement par effet photo-chimique. Le niveau d'éclairement va déterminer la façon dont le matériau va se comporter (Bäuerle, 2011). A partir d'un certain seuil, variable suivant le matériau et les conditions laser, il se produit l'éjection de matière chauffée qui peut être sous forme de vapeur (Fornarini *et al.*, 2009). Le seuil d'ablation des métaux est de l'ordre du GW/cm^2 (Vadillo *et al.*, 2005) et est plus important pour les diélectriques et les semi-conducteurs (Karimzadeh *et al.*, 2009).

La longueur d'onde du laser et l'éclairement sont les paramètres expérimentaux de contrôle de l'excitation de la matière. Ils ont une influence sur les processus fondamentaux de l'ablation. L'éclairement est fixé pour une certaine durée d'impulsion imposée par le matériel utilisé, pour une énergie et une taille focale donnée (Aguilera et Aragon, 2008).

$$Eclairement = \frac{E_{laser}}{A \cdot \tau}$$

E_{laser} : Énergie d'une impulsion laser

A : Surface d'interaction laser/matière

τ : Durée de l'impulsion laser

- Longueur d'onde

La longueur d'onde influe sur l'ablation principalement par l'absorptivité du matériau à la longueur d'onde d'excitation laser. Les mécanismes d'absorption de la lumière diffèrent selon la nature du matériau. Deux grandes classes peuvent être différenciées : les conducteurs et les diélectriques (constitués d'isolants et semi-conducteurs). Les conducteurs sont optiquement très absorbants par leur capacité d'absorption des électrons de la bande de conduction. Ce mécanisme peut être décrit par le modèle de Drude (Anisimov et Khokhlov, 1995). Les diélectriques sont moins absorbants, voire complètement transparents au rayonnement laser UV-VIS. Les mécanismes d'interactions sont différents de ceux des métaux et l'influence de la longueur d'onde diffère beaucoup en fonction des différents matériaux.

- Durée d'impulsion

La durée d'impulsion qui peut varier de la ns à la fs (Fornani *et al.*, 2009) influe sur les processus fondamentaux de l'ablation et doit être choisie, par rapport aux temps caractéristique de transfert d'énergie des électrons vers le réseau de quelques centaines de fs jusqu'au régime de la picoseconde (ps) (Gurevich et Hergenröder, 2007). Les sources laser utilisées couramment fonctionnent en régime ns. Les autres régimes ont été moins étudiés et développés pour l'analyse par LIBS et se révèlent à l'heure actuelle non adaptées pour l'analyse de terrain. Nous décrivons la théorie correspondant au régime ns qui correspond au régime temporel utilisé durant nos travaux.

Dans le régime ns, l'ablation est régie par des phénomènes thermiques de fusion puis vaporisation. En effet, l'apport important d'énergie du faisceau laser focalisée sur l'échantillon provoque un échauffement brutal du matériau. La chaleur ne peut être évacuée dans son intégralité par conduction thermique, à l'échelle temporelle de la ns, ce qui engendre une accumulation d'énergie dans une faible épaisseur de matériau. Cet excédent induit la fusion puis la vaporisation de l'échantillon.

Le temps caractéristique d'évaporation de quelques ps est tel que la vapeur au dessus de la surface interagit avec le laser nanoseconde (Clair et L'Hermite, 2011; André, 1995).

I-4.2 b Initiation et évolution du plasma

L'interaction entre la vapeur atomique en formation et le laser, engendre la formation d'un plasma. En effet, les premiers électrons libres, dits électrons primaires, présents contribuent à l'apparition de nouveaux électrons libres qui eux-mêmes amplifient le processus. La concentration en électrons libres augmente alors rapidement et une forme de réaction en chaîne se produit induisant la formation d'un plasma, électriquement neutre composé d'atomes, d'ions et d'électrons libres.

Quel est le phénomène à l'origine de l'avalanche électronique et comment sont créés les premiers électrons libres?

Les premiers électrons libres sont générés par différents processus :

Effet thermoïonique : Les électrons absorbent l'énergie du tir laser. La distribution de vitesses permet aux électrons de plus grande énergie de sortir du métal si leur énergie est supérieure au travail de sortie de ce métal. Cet effet croît de manière importante avec le carré de la température selon la loi de Richardson (Ibach et Lüth, 2009).

Collisions ionisantes : Dans la vapeur chaude au dessus de la surface, des collisions se produisent entre particules pouvant induire l'ionisation des atomes.

Photo-ionisation et ionisation multi-photonique : Les électrons d'un atome, d'une molécule ou d'un matériau sont capables d'absorber un ou plusieurs photons simultanément dont l'énergie cumulée dépasse le potentiel d'ionisation. Il se produit une ionisation, les électrons éjectés ne se trouvent plus dans un état lié et sont alors libres. L'ionisation multi-photonique est d'autant plus probable que l'intensité laser est importante (Lambropoulos, 1976).

Effet Bremsstrahlung Inverse: L'amplification du nombre d'électrons libres est liée à l'effet Bremsstrahlung Inverse (BI). C'est le processus réciproque de l'effet Bremsstrahlung correspondant à l'émission d'un rayonnement lorsqu'une particule est ralentie. Le BI permet aux électrons de gagner de l'énergie cinétique lors d'une collision inélastique avec un atome ou un ion (Ichimaru, 1973 ; Griem, 1997).

La dynamique de création du plasma est alors la suivante.

Les premiers électrons libres, générés par les processus précédemment cités, sont accélérés par effet BI. Les électrons se thermalisent avec les atomes et ions présents qui

acquièrent à leur tour un peu plus d'énergie cinétique. La vapeur s'échauffe ainsi et induit par collisions ionisantes encore plus d'électrons libres rendant l'effet BI encore plus fort et le coefficient d'absorption par effet BI est proportionnel à la densité électronique N_e (Zel'dovich et Raizer, 2002). La croissance du nombre d'électrons devient exponentielle. Le processus conduit alors à un phénomène très rapide d'ionisation de la vapeur par avalanche électronique (claquage) et à la création d'un plasma. Il est à noter que la section efficace du processus de BI est proportionnel à λ^3 lorsque l'électron se situe au voisinage d'un ion et à λ^2 au voisinage des atomes (Radziemski et Cremers, 1989). Ce processus est donc beaucoup moins important aux courtes longueurs d'onde. Ainsi, avec une impulsion UV, l'interaction laser avec la cible est bien meilleure qu'avec une impulsion IR, le laser étant alors plus rapidement absorbé et n'atteint plus la cible (écranage).

Au-delà d'une certaine densité d'électrons dans le plasma, celui-ci devient alors partiellement ou totalement opaque au faisceau laser et l'impulsion est complètement absorbée et peut même être réfléchiée par le plasma : le matériau reçoit moins d'énergie laser et donc la vaporisation à sa surface ralentit, jusqu'à la fin de l'impulsion laser.

Durant son développement, le plasma va absorber la lumière du faisceau laser, s'échauffer et se détendre en se refroidissant pour atteindre une température typique de l'ordre de 10.000 °K ainsi qu'une densité électronique de 10^{18} électrons/cm³ au moment de la mesure LIBS. Un intense continuum de lumière est simultanément émis. Ce rayonnement provient à la fois de l'émission Bremsstrahlung et des recombinaisons radiatives électron/ion.

I-4.3 Émission du plasma

A la fin de l'impulsion laser, le plasma s'étend dans l'atmosphère sous l'effet de sa forte pression interne. Il se produit un plasma transitoire dont la durée de vie dépend des conditions initiales (longueur d'onde d'excitation, durée d'impulsion, éclairage, nature de l'échantillon) et qui dissipe son énergie par détente, par pertes radiatives et par échange thermique avec le milieu environnant. Sa densité électronique et sa température diminuent au cours du temps et les ions et les électrons se recombinent. Ainsi, les atomes et les ions présents dans le plasma dans un état excité ou ionisé perdent leur

excédent d'énergie par émission de photons (émission spontanée ou engendrée par collision avec un électron libre) dont les énergies sont caractéristiques des transitions électroniques atomiques et moléculaires concernées. Durant les premiers instants de la relaxation du plasma, son intensité lumineuse est dominée par un rayonnement continu dû majoritairement à deux processus : l'effet Bremsstrahlung (libre-libre), et les recombinaisons radiatives correspondant au processus inverse de la photo-ionisation (transition libre-lié).

Ce rayonnement continu est dominant dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma, lorsque la densité d'électrons libres est importante, puis il décroît au fur et à mesure que la densité et la température au sein du plasma diminuent.

Superposé à ce fond continu, un spectre de raies discret, de durée de vie plus longue, est émis par le plasma. Il correspond aux transitions électroniques caractéristiques des atomes neutres ou ionisés. C'est ce spectre de raies qui permet de réaliser les analyses par LIBS. De par sa nature transitoire, la détection de l'émission doit être préférentiellement résolue en temps par décalage temporel (retard) du début de l'acquisition mesuré en général à partir de l'impulsion laser. La détection résolue en temps permet d'améliorer le rapport signal sur bruit (S/B). La figure I-2 illustre le principe de la détection résolue dans le temps.

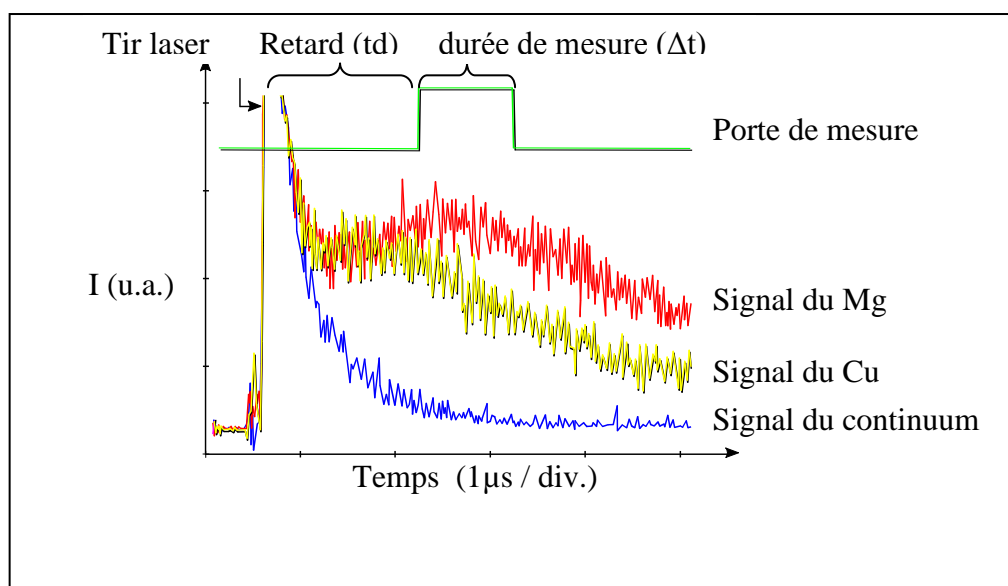


Figure I-2 : Déroulement de la détection résolue dans le temps au cours de l'analyse par LIBS - td : retard de la détection - Δt : temps d'intégration - u.a. : unité arbitraire.

Pour décrire l'émission de raies, il est possible d'utiliser la loi de Boltzmann qui suppose l'équilibre thermodynamique local du plasma (ETL). Afin de pouvoir le décrire à partir de lois connues, le plasma est supposé être à l'équilibre ETL dans la fenêtre d'acquisition choisie.

I-4.3 a L'équilibre thermodynamique local (ETL)

Pour décrire un plasma, il convient d'introduire la notion d'équilibre thermodynamique (ET). Dans une telle hypothèse, il y a micro-réversibilité de tous les processus susceptibles de modifier la population des niveaux atomiques : excitation et désexcitation par collision ou par rayonnement. En cas de plasmas induits par impact laser, l'équilibre complet n'est jamais réalisé à cause de l'existence de gradients de température et de densités d'espèces mais surtout parce qu'une grande partie du rayonnement émis est réabsorbé par le plasma : la loi de Planck n'est plus vérifiée.

Cependant, lorsque la densité électronique du plasma est suffisamment élevée ($N_e > 10^{22}/m^3$), les phénomènes collisionnels deviennent prépondérants devant les processus radiatifs et il est possible de supposer que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du plasma. On parle alors d'équilibre thermodynamique local (ETL) (Radziemski et Cremers, 1989 ; Griem, 1997). Les lois de Maxwell, de Boltzmann, de Saha peuvent s'appliquer.

La loi de Maxwell décrit la distribution des énergies cinétiques des électrons dans le plasma qui est liée à la température T du plasma.

$$P(v) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{1/2 m v^2}{k_B T} \right] 4\pi v^2 dv. \quad \text{Eq. 1}$$

où m est la masse des électrons, v la vitesse, T la température locale et k_B la constante de Boltzmann.

La loi de Boltzmann décrit la répartition de la population d'une espèce atomique sur ses niveaux électroniques et définit la température d'excitation du plasma :

$$N_i = N_a \frac{g_i}{U_a(T)} \exp \left[-\frac{E_i}{k_B T_{exc}} \right] \quad \text{Eq. 2}$$

où N_i est la densité de population du niveau i de dégénérescence g_i , E_i l'énergie du niveau, k_B la constante de Boltzmann, $U_a(T)$ la fonction de partition de l'atome « a » de densité totale N_a et T_{exc} la température d'excitation.

La loi de Saha (Guenault, 2007) décrit la population des différents ions successifs d'un même élément chimique. Elle dépend de la température ionique T_i et de la densité d'électrons :

$$\frac{N_{II} N_e}{N_I} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{U_{II}(T)}{U_I(T)} \exp \left[-\frac{E_{ion}^I}{k_B T_i} \right] \quad \text{Eq. 3}$$

où :

- N_{II} et N_I sont les populations totales d'atomes dans les états d'ionisation II et I,
- N_e est la densité électronique au sein du plasma,
- E_{ion}^I le potentiel d'ionisation de l'élément chimique considéré,
- m_e la masse de l'électron,
- h la constante de Planck.

La loi de Planck décrit la distribution spectrale du rayonnement dans le cas des corps noirs. Cependant, dans le cas de la LIBS, dans la fenêtre temporelle considérée, le plasma émet un spectre de raies et non un rayonnement de type corps noir. Par conséquent, la loi de Planck qui s'applique à un plasma à l'ET ne peut s'appliquer au plasma LIBS.

L'hypothèse d'ETL impose d'obtenir une densité électronique suffisante pour pouvoir considérer que les processus collisionnels sont prépondérants par rapport à la désexcitation radiative. Le critère de Mc Whirter (Fujimoto et McWhirter, 1990) définit la valeur de cette densité électronique limite :

$$N_e \geq N_a 1,6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad \text{Eq. 4}$$

où ΔE (eV) est la plus grande énergie de transition pour laquelle la condition s'applique et T (K) la température du plasma.

Typiquement, pour un plasma LIBS usuel réalisé sur un échantillon solide, la température est de l'ordre de ~ 10000 °K et l'ETL est alors réalisé dès que $N_e \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Il est à noter cependant que ce critère est une condition nécessaire pour qu'un plasma soit à l'ETL mais non suffisante. De la même manière que pour la densité électronique N_e , un critère seuil sur la température est nécessaire pour décrire de manière rigoureuse un plasma à l'ETL.

I-4.3 b Intensité d'une raie d'émission

Dans les conditions d'ETL, la population des atomes et des ions sur les différents états excités suit la statistique de Boltzmann. Lors de la transition d'un état électronique d'un niveau haut i vers un niveau inférieur j , l'intensité mesurée de la raie d'une espèce atomique dans un certain état d'ionisation x est donnée par l'Eq. 5 (Griem, 1997).

$$I_{i \rightarrow j} = F(\lambda_{ij}) C_x N_0 \frac{g_i A_{ij}}{Z_x(T_{exc})} \exp \left[-\frac{E_i}{k_B T_{exc}} \right] \quad \text{Eq. 5}$$

où $F(\lambda_{ij})$ est un facteur expérimental prenant en compte l'efficacité spatiale et spectrale du système de collecte et de détection à la longueur d'onde λ_{ij} de la raie, C_x est la concentration de l'espèce dans l'état d'ionisation considéré, N_0 est la densité d'atomes dans le plasma, g_i est le poids statistique du niveau d'énergie de départ i de la raie d'émission, A_{ij} est la probabilité de transition de la raie considérée, $Z_x(T_{exc})$ est la fonction de partition de l'atome, E_i l'énergie du niveau excité à partir duquel la transition a lieu et T_{exc} la température d'excitation.

Ainsi, pour un plasma considéré à l'ETL, la mesure de l'intensité d'une raie d'émission est proportionnelle à la densité d'une espèce présente dans le plasma et donc dans l'échantillon en faisant l'hypothèse, usuellement utilisée en analyse LIBS, d'une ablation congruente, (Nouvellon *et al.*, 1999). Ce terme d'ablation congruente désigne le fait que, au cours de l'ablation, toutes les espèces chimiques sont vaporisées simultanément. Cette hypothèse de congruence est valable en LIBS du fait des éclaircissements élevés, de l'ordre du GW.cm^{-2} .

I-4.4 Analyse quantitative par LIBS

En complément des informations qualitatives obtenues en relevant les positions spectrales des raies d'émission, la mesure de l'intensité d'une raie d'un élément permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'échantillon. Plusieurs approches sont usuellement utilisées en analyse LIBS et plus généralement pour la quasi-totalité des méthodes d'analyse spectroscopiques.

L'une de ces approches consiste à établir expérimentalement la courbe d'étalonnage $I_{\text{LIBS}}=f(C)$ reliant l'intensité LIBS mesurée (I_{LIBS}) à la concentration de l'élément analysé C . Cette courbe expérimentale d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'un échantillon contenant cet élément à partir de sa valeur de I_{LIBS} .

D'autres approches d'analyse quantitative sont développées, telles la « calibration free » (Ciucci *et al.*, 1999) qui permet de déterminer directement les concentrations sans étalonnage externe, en calculant T_{exc} et N_e à partir de calculs basés sur l'hypothèse de l'ETL. Des méthodes de normalisation permettent de s'affranchir des variations de la densité N_0 d'atomes dans le plasma. Cependant l'incertitude sur les résultats ne peut être estimée et cela reste pour le moment une méthode semi-quantitative. Les techniques statistiques utilisées sont celles de l'analyse multivariée plus adaptées à l'identification ou au classement d'objets. En effet, en spectroscopie, et plus spécifiquement en LIBS, le grand nombre d'éléments détectables et de raies spectrales associées forment un volume de données important qui peut très vite s'avérer difficile à exploiter (Baudeflet, 2008).

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé la démarche quantitative classique de la courbe d'étalonnage parce qu'elle est plus précise.

I-4.4 a Étalonnage

Pour un échantillon donné et dans les mêmes conditions expérimentales, il est possible de considérer les paramètres N_0 , T_{exc} et N_e constants. Ainsi, d'après l'Eq. 5 l'intensité de la raie mesurée augmente de manière linéaire en fonction de la concentration C_x de l'espèce considérée dans un état d'ionisation. Dans ces conditions, des mesures quantitatives sont réalisables par étalonnage préalable. Pour un élément considéré,

l'intensité d'une raie d'émission varie par rapport à la concentration de cet élément dans l'échantillon et ces valeurs sont obtenues à partir d'échantillons « étalons » de composition parfaitement connue. Cependant, certains effets indésirables sont susceptibles de faire varier l'intensité d'une raie d'émission. Ainsi, des fluctuations de signal peuvent être dues à des variations d'énergie et de mode spatial du laser, à la rugosité de l'échantillon ou à son inhomogénéité (Ismaël, 2011). Pour s'affranchir de cette variabilité d'intensité du signal, il est usuel de moyenner l'acquisition sur un certain nombre de tirs laser, et/ou de normaliser l'intensité du signal (Harris, 2006 ; Sallé *et al.*, 2006).

I-4.4 b La normalisation du signal

La normalisation du signal d'émission de la raie d'intérêt permet de s'affranchir de certaines sources d'incertitudes telles que les variations d'énergie laser et de mode spatial du laser ou la rugosité de l'échantillon et de fiabiliser l'approche quantitative par LIBS. Elle a également été utilisée pour tenter de s'affranchir des effets de matrice. Les différents paramètres utilisés dans la littérature sont l'intensité d'une raie d'un élément de la matrice (Aragón *et al.*, 1999 ; Cremers et Radziemski, 1983), l'intensité du fond continu (Carranza et Hahn, 2002 ; Fornarini *et al.*, 2005), l'aire totale du spectre (Mosier-Boss *et al.*, 2002 ; Mosier-Boss et Lieberman, 2005), le signal acoustique (Conesa *et al.*, 2004), la masse ablatée (Gornushkin *et al.*, 2002), la combinaison du signal acoustique et de la température (Chaléard *et al.*, 1997). Certains de ces paramètres s'utilisent principalement pour l'analyse de solide, et tel est le cas de la masse ablatée qui est mesurable dans le cadre d'analyses de solides à partir de l'observation du cratère d'ablation créé à la surface de l'échantillon.

Normalisation par étalon interne :

L'intensité de la raie d'intérêt est divisée par rapport à l'intensité d'une raie d'un élément de concentration connue constituant la matrice I_{matrice} . D'après l'Eq. 5 pour une concentration de l'analyte C_x fixe, deux paramètres influent sur le signal LIBS : la température d'excitation T_{exc} et la densité d'atomes dans le plasma N_0 qui est proportionnelle à la masse ablatée, de même que I_{matrice} . Ainsi, cette normalisation a pour but de compenser les fluctuations de masse ablatée dues à des conditions

opératoires différentes : effet de matrice ou variation des conditions expérimentales telle que l'énergie de l'impulsion.

Normalisation par rapport au fond continu :

Elle consiste à prendre comme paramètre de normalisation le signal intégré sur une zone spectrale dépourvue de raie d'émission. L'avantage est de permettre de s'affranchir des variations du plasma de manière indépendante d'un élément particulier mais a l'inconvénient de normaliser à partir d'un signal plutôt faible donc souvent très perturbé par le bruit de fond.

I-4.4 c Les effets de matrice

Les effets de matrice désignent le fait que le signal d'émission d'un élément donné est fonction de son environnement physico-chimique, c'est à dire qu'il ne réagira pas de la même manière à l'excitation du laser selon la nature de la matrice dans laquelle il se trouve (Panne *et al.*, 1998b). Ceci est essentiellement dû aux variations des propriétés thermodynamiques, physiques et optiques des matériaux.

Par conséquent, à conditions expérimentales identiques, les valeurs de la température d'excitation T_{exc} et surtout de la densité d'atomes dans le plasma N_0 peuvent alors différer. Au regard de l'Eq. 5 ces variations de comportement d'un matériau à l'autre induisent directement des variations sur le signal d'émission du plasma. Ainsi, pour une même concentration C_x d'un élément donné dans deux matrices de composition différente, les intensités des raies d'émission mesurées seront différentes. Les pentes des droites d'étalonnages seront alors différentes pour chacune des matrices. Il est donc nécessaire d'établir des droites d'étalonnage pour chaque matrice. Les mesures quantitatives sur une matrice inconnue peuvent par conséquent être délicates. Notons cependant que ces effets de matrice sont observés pour la plupart des techniques d'analyse.

I-4.4 d Le phénomène d'auto-absorption

L'auto-absorption est observée pour les éléments en forte concentration dans le plasma. Dans cette situation, un photon émis par un atome depuis une zone centrale du plasma a une probabilité importante d'être réabsorbé par un atome situé en périphérie du plasma,

l'énergie de ce photon correspondant exactement à l'énergie d'une transition propre d'atome dans un état à niveau de basse énergie. L'intensité mesurée de cette raie d'émission est par conséquent plus faible que l'intensité réellement émise par les atomes. L'auto-absorption se rencontre préférentiellement lorsque la concentration est importante, les raies observées ont une probabilité de transition importante et le niveau de retombée est bas en énergie. Ainsi, ce mécanisme induit une diminution d'intensité de la raie d'émission, pouvant aller jusqu'à l'effondrement de la raie en son centre. Ceci induit un infléchissement de la courbe d'étalonnage pour les hautes concentrations rendant les mesures imprécises à ces fortes teneurs

I-4.5 Applications aux liquides

La technologie LIBS est appliquée en général à l'analyse d'échantillons solides et peu de développements ont été réalisés sur les liquides, sur des suspensions et sur des échantillons submergés (Pichahchy *et al.*, 1997). Golovlyov et Letokhov (1993), Esenaliev *et al.*, (1994) et Oraevsky *et al.*, (1996), ont étudié les mécanismes physiques de l'ablation et du claquage (breakdown) dans des échantillons liquides. Pour l'eau le seuil de claquage varie avec la pureté de l'eau. Dans le cas de l'eau pure, le seuil de claquage (de l'ordre de 10GW/cm²) est plus élevé que dans les solides (Noack et Vogel, 1999), l'absorption du faisceau laser étant due à l'absorption multi-photonique. Dans le cas d'une eau non pure, l'absorption du laser est favorisée soit par les éléments dissous soit par des particules solides, le seuil de claquage s'en trouvant alors abaissé. Les mécanismes d'ablation dans ce dernier cas sont très complexes à décrire. Peu d'études ont été faites. Toutefois, un modèle de dépôts d'énergie laser en milieu diffusif (que peu constitué l'eau contenant des particules a été proposé par Brygo et al. (2006).

Historiquement et dans un premier temps, les échantillons liquides ont été étudiés en focalisant le faisceau laser sur la surface du liquide statique (Fichet *et al.*, 2003) de manière similaire à l'analyse sur des échantillons solides. Toutefois, cette méthode, simple à mettre en œuvre, provoque d'importantes éclaboussures ainsi que des ondes à la surface du liquide à cause de la formation du plasma dans l'air (Cremers *et al.*, 1984 ; Knopp *et al.*, 1996 ; Haisch *et al.*, 1997). Ces effets changent la position de la surface liquide par rapport au point de focalisation du laser et dégradent la qualité des résultats.

Selon les conditions, il devient nécessaire de nettoyer fréquemment les composants optiques exposés (lentille de focalisation ou fenêtre) pour enlever la matière accumulée expulsée par les tirs laser. Des ondes expansives miniatures génèrent des aérosols au-dessus de la surface du liquide pouvant interrompre le trajet du faisceau laser incident comme la lumière émise par le plasma en direction du spectromètre.

Des chercheurs ont proposé l'utilisation de lentilles de focales plus longues, mais aussi d'utiliser un angle relatif à la surface du liquide (Yueh *et al.*, 2002 ; Charfi et Harith, 2002 ; Arca *et al.*, 1997) et ont diminué les effets dérivés du signal lié à l'encrassement des optiques.

Les performances obtenues en terme de LD sur les liquides sont de l'ordre du mg/L (Berman et Wolf, 1998 pour Fe ; Arca *et al.*, 1997, pour Ni, Mg, Ca, Cr)

Pour améliorer les résultats, des configurations expérimentales ont été développées :

- Analyse au sein du liquide

Suite aux premières approches expérimentales sur du liquide stagnant, il paraît convenable de générer le plasma LIBS au sein du liquide (approche appelé « Bulk ») afin de prévenir des éclaboussures, des ondes et des bulles. Haisch *et al.* (1997) utilisent cette configuration et ont décrit une diminution du temps de vie du plasma à seulement quelques centaines de nanosecondes. Cremers *et al.* (1983) ont trouvé que les paramètres temporels ne pouvaient pas être poursuivis pour des temps de plus de 1,5 μ s. Ce choix présente donc des inconvénients en termes de diminution de la durée de l'émission et donc de l'intensité de signal émise par rapport à celle obtenue en surface du liquide. Watcher et Cremers (1987) ont résolu ce problème en utilisant un schéma d'excitation superficielle dans lequel les solutions liquides ont été placées dans des flacons cylindriques de verre avec un plasma entouré d'un côté par le verre rigide du flacon et de l'autre par la surface de l'échantillon. L'émission du plasma a été plus importante avec une durée de vie de l'ordre de quelques microsecondes. Des LD qui varient de 0,33 à 2,5 μ g/L ont été obtenues pour le Mg (Lazic et al, 2005)

- Analyse en double pulse

Une modification apportée à cette configuration concerne le schéma à double impulsion laser dite de « Double Pulse ». Un premier tir laser produit une bulle de gaz dans le liquide aqueux puis est accompagné d'un second tir retardé par rapport au premier. Le

même chemin optique est utilisé pour les deux impulsions laser (Cremers *et al.*, 1984). Ce rapprochement a permis une augmentation d'intensité du signal d'un facteur 50 dans le cas de l'oxygène à $\lambda=777,44$ nm (provenant de H₂O) et d'un facteur de 3 à 4 pour les raies de résonance pour le magnésium et le calcium, augmentant la sensibilité analytique et faisant ainsi de l'analyse de cible liquide en version « bulk » une option possible. Cette approche sur la base du « double pulse » a été utilisée par Pichahchy *et al.* (1997) et, Nyga et Neu (1993), pour déterminer la composition en métaux des échantillons plongées dans l'eau. Pearman *et al.* (2003) ont étudié une variante de cette méthode avec des chemins optiques orthogonaux. De Giacomo (2005, 2007) montre des performances qui peuvent atteindre 1 µg/L pour le Mg.

Une restriction est toutefois à prendre en compte car il faut que le liquide soit transparent au rayonnement laser incident et au rayonnement émis.

- Analyse sur gouttelettes

Un autre moyen d'étudier les liquides est d'appliquer la technique LIBS sur des gouttelettes (Archontaki et Crouch, 1988) produites par un générateur de gouttes isolées qui permettaient d'en prélever 1 à 3. Ces études ont montré une corrélation linéaire de l'intensité d'une raie du Ca en fonction de sa concentration dans le liquide. Une LD de l'ordre du mg/L a été atteinte pour le Ca et d'autres éléments, ce qui est équivalent à la configuration d'analyse sur surface statique.

Des résultats comparables ont été obtenus par d'autres chercheurs (Parriger et Lewis, 1993 ; Poulain et Alexander, 1995). En conditions similaires à la différence que la solution est nébulisée pour obtenir des aérosols humides (Huang *et al.*, 2002 ; Huang *et al.*, 2004 ; Essien *et al.*, 1988 ; Ng *et al.*, 1992 ; Kumar *et al.*, 2003a). Par contre, les gouttelettes agissent comme des microlentilles qui causent un claquage prématuré avec la perte de précision de la mesure. Cette configuration nécessite que l'élément à étudier se trouve en solution rendant impossible l'analyse de suspensions.

- Analyse sur jet

L'analyse LIBS pour des échantillons liquides a également été réalisée sur des jets liquides (Samek *et al.*, 2000). Cette approche requiert des pompes pour passer le liquide

à travers une buse afin de générer un jet laminaire. Ce moyen a été utilisé par Ito *et al.* (1995) pour le dosage du fer colloïdal dans l'eau. Les auteurs observent des raies d'émission de Fe environ 3,5 μ s après le tir laser. La LD pour le dosage du fer a été estimée à 0,6 mg/L. Depuis, Nakamura *et al.* (1996) ont utilisé un moyen similaire combiné à une excitation par double tir laser en présence d'Air ou He comme gaz ambiant obtenant une amélioration de la LD à 16 μ g/L pour le Fe. Ng *et al.* (1997) et Ho *et al.* (1997) ont réalisé des études de spectroscopie sur des plasmas générés par un jet d'eau stable en utilisant deux sources d'excitation différentes ($\lambda=532$ nm et 193 nm), pour des retards jusqu'à la microseconde et n'ont pas montré d'amélioration de résultats. Kumar *et al.* (2003) et Rai *et al.* (2003b) ont proposé l'utilisation du « Double Pulse » sur le jet liquide avec le but de générer un plasma avec le premier tir et de ré-exciter le plasma avec le deuxième tir et ils ont constaté que l'intensité du signal LIBS n'a pas été augmenté par une double impulsion. Kuwako *et al.* (2003) ont amélioré la LD dans un système mono-pulse en la réduisant de 80 μ g/L à 0,1 μ g/L en utilisant une version avec des chemins optiques orthogonaux.

L'approche par jet liquide permet de mener l'analyse avec une cadence de tirs importante car la surface du liquide est renouvelée entre chaque tir laser. Le principal inconvénient est l'obligation de perte de l'analyse *in situ* sur l'échantillon qui est un avantage important en LIBS surtout dans le cas d'études en environnements agressifs, car on est obligé de faire des prélèvements.

- Analyse avec étape de pré-concentration

Plusieurs auteurs (Brouard *et al.*, 2007 ; Chen *et al.*, 2008a, 2008b ; Díaz Pace *et al.*, 2006) ont rapporté d'autres approches en passant le liquide à l'état solide, soit par exemple, en pré-concentrant sur des membranes organiques ou des filtres, par évaporation de la solution ou par absorption du liquide par un matériau poreux comme du graphite ou du bois. Dans tous ces cas, l'analyse LIBS se ramène à l'analyse de solides. Ces méthodes montrent de meilleurs résultats en termes de sensibilité. Ces approches vers le solide semblent être pratiques avec de simples manipulations et adaptables aux d'analyses sur le terrain.

- Analyse par sonde portable

L'analyse LIBS peut être menée avec une sonde composée par deux fibres optiques qui transmettent, pour l'une le faisceau laser vers l'échantillon et, pour l'autre, la lumière émise par le plasma vers le spectromètre. Cette structure est apparue efficace pour l'analyse LIBS à distance sur des échantillons solides (Rai *et al.*, 2002, 2003a). Une version similaire de ce système optique, appliqué à l'analyse en terrain de liquide, a montré des résultats prometteurs en termes de LD : 18 µg/L pour l'Al, 5 µg/L pour le Cu, 40 µg/L pour le Pb (Samek *et al.*, 2000).

Les avantages de la LIBS par rapport aux techniques classiques d'analyse spectrochimique, comme l'ICP-AES, l'ICP-MS et la SAAFG, sont celles de la vitesse et de simplicité. En particulier, elle permet d'analyser les échantillons sans préparation préalable ce qui permet de gagner du temps d'analyse. La qualité la plus attractive est la possibilité de réaliser des analyses à distance et des mesures *in situ*. L'instrumentation LIBS est facilement adaptable à des configurations de terrain portables en raison de la simplicité d'utilisation et sa taille compacte ce qui a permis son intégration dans les robots d'exploration comme « Curiosity » sur la planète Mars. Avec ces avantages, elle pourrait répondre à des besoins dans l'analyse de l'eau.

Ces différents résultats font réfléchir sur les requis à prendre en compte pour la conception d'un système d'analyse de liquides. Dans notre cas où l'objectif est l'analyse de liquide industriel, les matrices sont généralement très chargées en matières organiques et en matières en suspension. Nous entendons par « chargées » le fait qu'ils contiennent des matériaux en suspensions parfois en grande quantité. Cette charge peut influencer sur les mesures LIBS, soit parce que l'élément d'intérêt se trouve à l'état de particule de taille variable (suspension ou colloïde), soit parce que cela peut induire un effet de matrice. À notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur ces sujets auparavant. Le travail de thèse s'est donc articulé autour de ces deux aspects.

Chapitre II - Matériels et méthodes

Pour développer notre étude sur de l'analyse des liquides nous avons utilisé un système LIBS commercialisé et avons élaboré des échantillons pour les deux facettes de l'étude portant sur les effets sur les mesures induits par la taille des particules et ceux liés à la matrice de l'eau. Ce chapitre décrit la méthode de fabrication des solutions étalons ainsi que l'appareillage utilisé pour l'étude.

II-1 Solutions de Référence - Solutions étalons

Nous avons eu recours à des solutions de référence mono-élémentaires et multi-élémentaires pour mettre en évidence des effets de ségrégation chimique

Dans le cas des solutions de référence dites mono-élémentaires, les éléments retenus sont l'aluminium (Al) et le cuivre (Cu) très souvent étudiés en LIBS. Les solutions de référence d'aluminium ont été préparées par dilution d'une solution aqueuse standard (SPEX Certiprep) de concentration 1 g/L en Al total dans 5 % d'acide nitrique (HNO_3). La solution de référence de cuivre a été obtenue par mise en solution de sulfate de cuivre (CuSO_4 - Merck, Darmstad, Germany) dans de l'eau purifiée pour atteindre une concentration finale de la solution « mère » de 1 g/L en Cu total. Des dilutions successives ont permis d'obtenir des solutions à 20, 30, 50, 100, 200, 300, 500 mg/L pour les deux éléments.

Par ailleurs, une solution de référence multi-élémentaire a été préparée avec les éléments Al, Cu, Cr, Cd, Hg, As, Pb à partir de solutions aqueuses étalons (SPEX Certiprep) à la concentration de 10 g/L pour chaque élément. La concentration finale de la solution « mère » a été fixée à 1 g/L pour chaque élément. Des dilutions successives ont permis d'obtenir des solutions à 20, 30, 50, 100, 200 mg/L pour chaque élément.

II-2 Particules et échantillons utilisés pour l'étude de l'effet de la taille des particules

L'étude de l'influence de la taille des particules a été réalisée à l'aide de particules d'alumine calibrées (Al_2O_3) en raison de leur disponibilité au sein du laboratoire et caractérisées pour différents diamètres. Il s'agit d'une céramique insoluble de densité comprise entre 3,95 et 4,1 g/cm^3 . C'est un matériau hygroscopique de couleur blanche et nous avons pu nous procurer une gamme de particules de tailles nominales de 2 μm , 12 μm , 30 μm et 87 μm .

II-2.1 Caractéristiques des particules

La distribution des diamètres des particules a été mesurée deux fois à l'aide d'un granulomètre MASTERSIZER X Long bench (Malvern Instruments Ltd, UK) et est présentée sur la figure II-1.

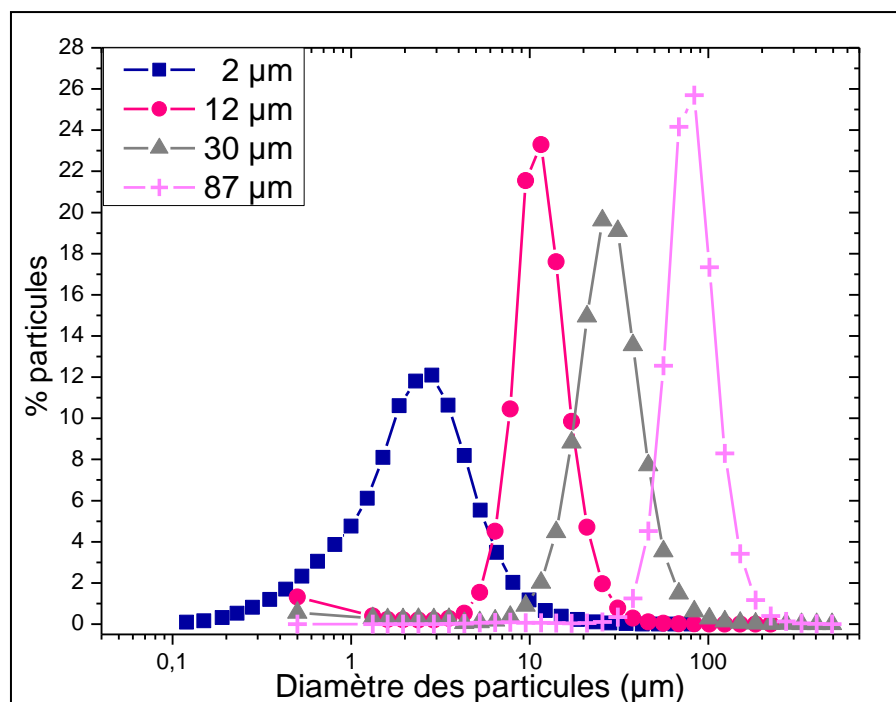


Figure II-1 : Histogramme de distribution des particules d' Al_2O_3 pour des diamètres nominaux de 2 μm (■), de 12 μm (●), de 30 μm (▲) et 87 μm (+).

Cette distribution permet l'accès à la répartition statistique des valeurs de diamètres différentes et notamment le diamètre médian. Par exemple, pour les particules que nous nommerons « 2 μm », nous observons une distribution monodispersée centrée sur la

valeur de 2,09 μm . Les distributions pour les autres tailles de particules sont résumées dans le tableau II-1. L'incertitude des mesures est $\pm 1 \%$ sur le quartile 50%.

Tableau II-1 : Caractérisation statistique des diamètres des particules d' Al_2O_3

Quartile	2 (μm)	12 (μm)	30 (μm)	87 (μm)
50 %	2,09	12,4	30,2	86,24
25 %	1,23	9,97	22,96	68,5
75 %	2,99	15,89	39,58	107,4

II.2.2 Préparation des suspensions aux différentes concentrations

Nous avons préparé des gammes d'étalonnage de suspensions de particules permettant d'obtenir des concentrations en aluminium total de 20, 30, 50, 120, 200, 300, 500 mg/L pour chaque taille de particule. Les suspensions ont été préparées par pesée des particules et ajout d'eau purifiée par un système Milli-Q (Millipore). Au moment des mesures, les suspensions ont été constamment agitées pour prévenir la sédimentation des particules.

II-3 Préparation des échantillons pour l'étude de l'effet de la matrice de l'eau

Dans la nature, la présence d'une charge hydrique d'origine organique ou minérale est extrêmement variable. Pour évaluer l'influence de la présence d'une charge organique sur la mesure, nous avons opté de travailler avec un acide humique standard commercialisé. Cette forme de matrice organique n'est pas le reflet d'une charge, par exemple, issue des effluents d'eaux usées urbaines mais elle est reconnue comme représentative de la contamination des eaux suite à la dégradation générale des matières organiques naturelles (humus). D'autre part pour représenter une charge minérale dans l'eau, nous avons utilisé une argile, la bentonite.

II-3.1 Matrice organique

Des matières organiques sont présentes dans toutes les eaux de surface. Cette matrice est un mélange complexe de substances humiques, d'acides hydrophiles, de sucres,

d'acides aminés, mais également, selon le niveau de pollution, de très nombreuses familles de contaminants (pesticides, plastifiants, hydrocarbures...). La matrice organique naturelle se compose de dérivés de la dégradation des plantes et de la décomposition des matières biologiques. Les substances humiques représentent la part la plus importante et sont présentées comme de natures complexes et multi-composées sans pouvoir les décrire en termes moléculaires spécifiques (Khumalo, 2006). Les autres constituants organiques sont généralement présents en plus faible concentration (Yavich *et al.*, 2004). Toutes les substances humiques peuvent être classées suivants trois types (Stevenson, 1994).

- Les acides humiques : correspondant à la fraction qui n'est pas soluble dans l'eau à pH <2. Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, chargés négativement, de couleur noire à brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides ;
- Les acides fulviques : correspondant à la fraction qui est soluble dans l'eau à tous les pH ;
- Les humines : Elles ressemblent beaucoup aux acides humiques et n'en diffèrent que par le fait qu'elles se trouvent en association très étroite avec les matériaux inorganiques non solubles.

La structure des acides humiques a été suggérée par Stevenson (1994), mais jusqu'à maintenant reste mal connue et variables. Des études se poursuivent sur ce sujet (Piccolo, 2002 ; Sutton et Sposito, 2005 ; Martin 2011). Ces acides humiques peuvent se complexer avec des métaux

Nos échantillons ont été préparés à l'aide d'un sel de sodium d'acide humique (Ref H16752, Sigma-Aldrich) dissous dans de l'eau purifiée à la concentration de 0,1 % en masse. L'ordre de grandeur est semblable à ce qu'il est possible de trouver dans la nature. Les éléments composants principaux des acides humiques sont C, H, O, N. Nous avons effectué une analyse LIBS sur la poudre et le spectre (Annexe A.1) montre la présence d'éléments à l'état de trace et notamment Fe, Al, Mn

Les acides humiques modifient l'absorbance de l'eau. Pour la mesurée, à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer lambda 19, nous avons placé une cuve d'eau purifiée d'un centimètre d'épaisseur sur la voie de référence et une cuve d'eau additionnée de 0,01 %

d'acides humiques sur la voie de mesure. La figure II-2 permet de constater une absorbance de 1,17 à la longueur d'onde du laser (266 nm) lié à l'ajout d'acides humiques. Pour information l'eau seule a une absorbance de 0,7 dans ces conditions. Pour une concentration d'acides humiques de 0,1% l'absorbance sera de 2,17.

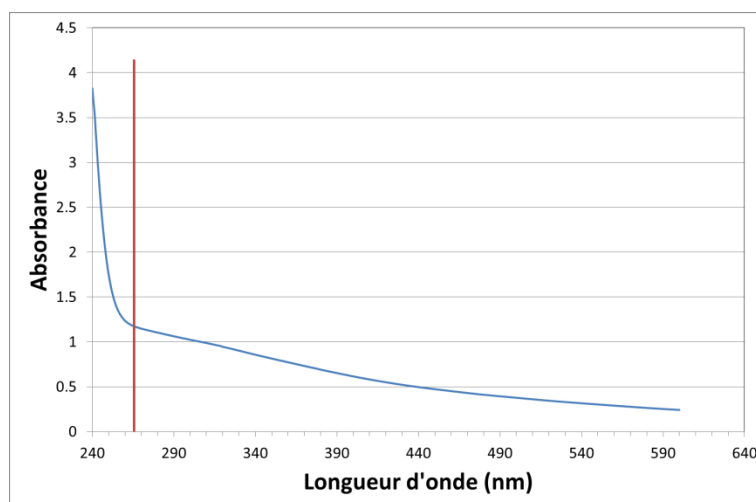


Figure II-2 : Absorbance du sel d'acide humique à 0,01% massique et 1cm de parcours optique. Le trait rouge indique la position de la longueur d'onde du laser ($\lambda=266$ nm).

II-3.2 Matrice minérale

Le transport de minéraux dans un cours d'eau peut s'effectuer par charriage, par suspension ou dissolution. Le charriage est un transport sur le fond du lit, qui correspond en général aux alluvions les plus grossiers, des sables, jusqu'aux blocs. Les grains se déplacent alors à une vitesse inférieure à celle de l'eau. La suspension est le transport qui concerne les particules fines (argiles, limons, parfois sable dans les rivières à débits les plus rapides) : ce mode de transport est généré par les turbulences et est déterminé par des composantes ascensionnelles de la vitesse du courant.

Dans notre cas, les échantillons ont été préparés avec de la Bentonite (Ref 285234, Sigma-Aldrich) à la concentration de 0,1 %, en masse. La bentonite est une variété d'argile colloïdale constituée principalement de montmorillonite. D'origine volcanique, elle se retrouve dans les eaux par érosion et ravinement. Constituée essentiellement des

éléments suivants: Si, Al, Mg, Mn, Na, Ca, nous avons réalisé une analyse LIBS sur la bentonite en poudre et le spectre est présenté en annexe A.2.

De même que pour le sel d'acide humique, la bentonite modifie l'absorbance de l'eau. Ainsi nous avons mesuré une absorbance de 0,33 à la longueur d'onde du laser (266 nm) liée à l'ajout de 0,01 % en masse de bentonite pour un trajet optique de 1cm.

Pour une concentration de bentonite de 0,1% l'absorbance sera de 1,33.

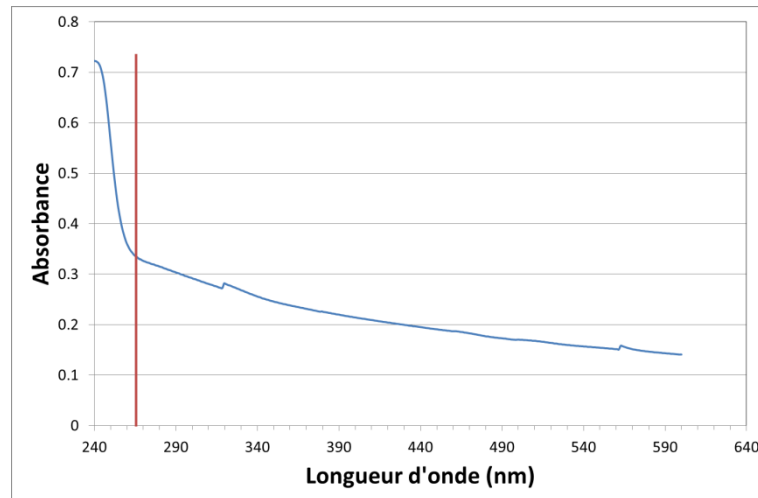


Figure II-3 : Absorbance de la bentonite à 0,01% massique et 1cm de parcours optique. Le trait rouge indique la position de la longueur d'onde du laser ($\lambda=266$ nm).

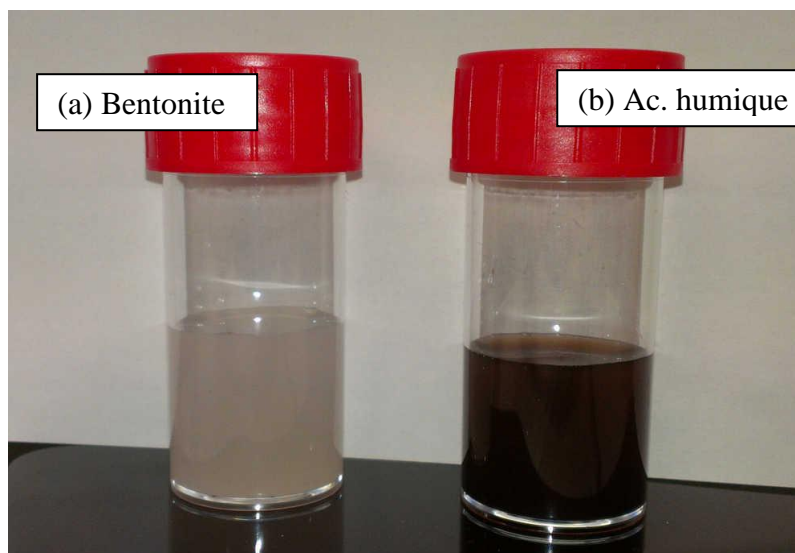


Figure II-4 : Illustration des solutions et suspensions de (a) Bentonite et (b) Acide humique.

II-4 Description du dispositif expérimental

II-4.1 Production de jet liquide

Le système LIBS utilisé, est le système commercial MOBILIBS (IVEA, Orsay, France) comportant un module capable de générer un jet liquide. Le schéma de principe de ce module est montré sur la figure II-5. Ce système permet de générer un jet laminaire à l'aide d'une pompe péristaltique sur un circuit fermé depuis un réservoir vers un capillaire en verre de 1 mm de diamètre interne. Il permet aussi de gainer le jet liquide par un flux de gaz concentrique. Pour chaque analyse, un volume d'échantillon de 100 mL est nécessaire afin d'éviter les problèmes de modifications de la concentration par évaporation durant l'analyse.

Pour la génération du plasma sur la surface du jet liquide, un laser Nd:YAG pulsé (QUANTEL BRIO) opérant à la longueur d'onde de $\lambda = 266$ nm, avec une cadence de 20 Hz, une durée d'impulsion laser de 4 ns et une énergie de 20 mJ/tir est focalisé sur la surface du jet par une lentille de 30cm de focale. La zone d'interaction, correspondant au diamètre du faisceau laser au point focal, est de 50 μm de diamètre.

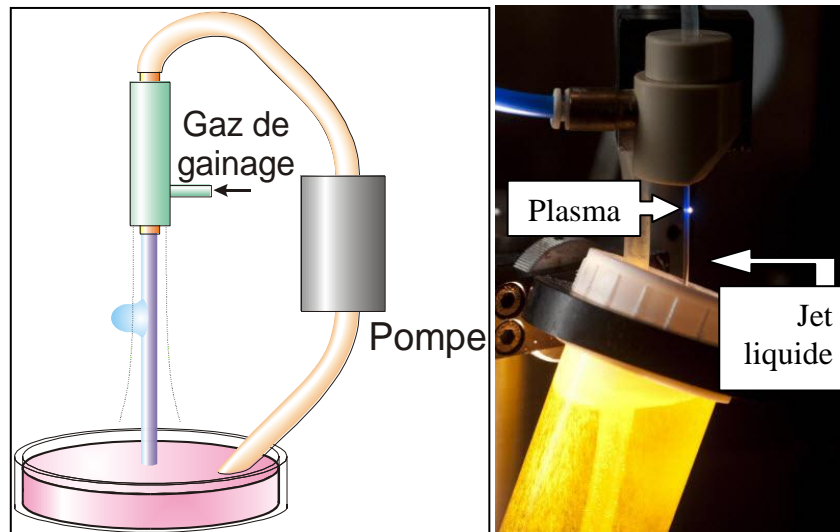


Figure II-5 : Schéma de principe du système de génération du jet liquide et photo du plasma sur le jet liquide.

L'émission du plasma est collectée de façon colinéaire au faisceau laser incident. Une optique de collection renvoie l'image du plasma sur l'entrée d'une fibre optique avec un grandissement égal à 3. La fibre optique, choisie en silice fondue en raison de sa transparence aux rayonnements UV, présente un diamètre de cœur égal à 550 μm et une ouverture numérique de 0,22 μm . L'autre extrémité de la fibre est connectée à l'entrée d'un spectromètre.

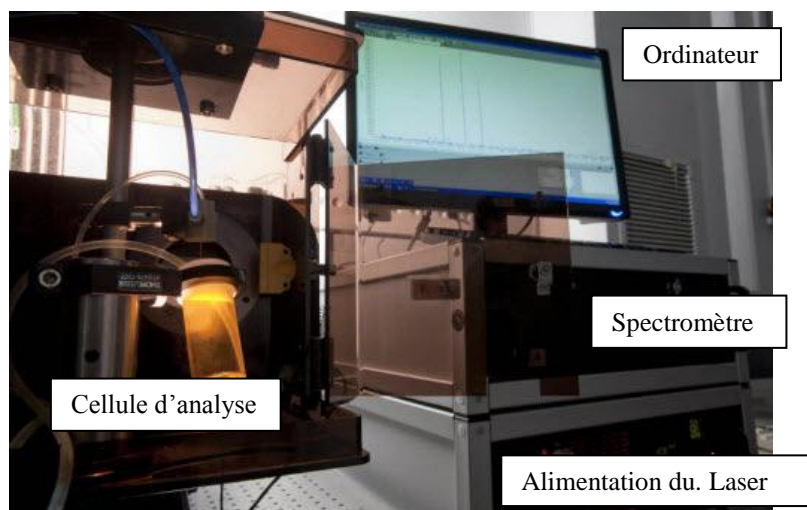


Figure II-6 : Présentation du système LIBS utilisé

II-4.2 Les spectromètres

Nous avons choisi un spectromètre de type « échelle » pour sa haute résolution spectrale et une large gamme spectrale disponible simultanément. La contrepartie de ces performances spectrales est sa plus faible luminosité comparativement à un monochromateur de type Czerny-Turner. En effet, la fente d'entrée du spectromètre est petite ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) et l'ouverture du spectromètre peu importante (fente d'entrée de $0,028 \times 0,035 \text{ mm}^2$ et ouverture F/9,5), la luminosité du spectromètre étant liée au produit surface de la fente par ouverture du spectromètre.

Le spectromètre « échelle » a été développé à partir des années 50 et ses premières applications pour l'analyse LIBS date de la fin des années 90 (Hiddeman *et al.*, 1993 ; Bauer *et al.*, 1998). Un spectromètre de type « échelle » comprend deux éléments dispersifs (Figure II-7) : un réseau échelle travaillant à un ordre de dispersion élevé (50 à 150) et un prisme à faible dispersion, ces éléments dispersifs étant placés avec un

angle de 90° l'un par rapport à l'autre de manière à obtenir une dispersion des radiations dans les deux directions de l'espace.

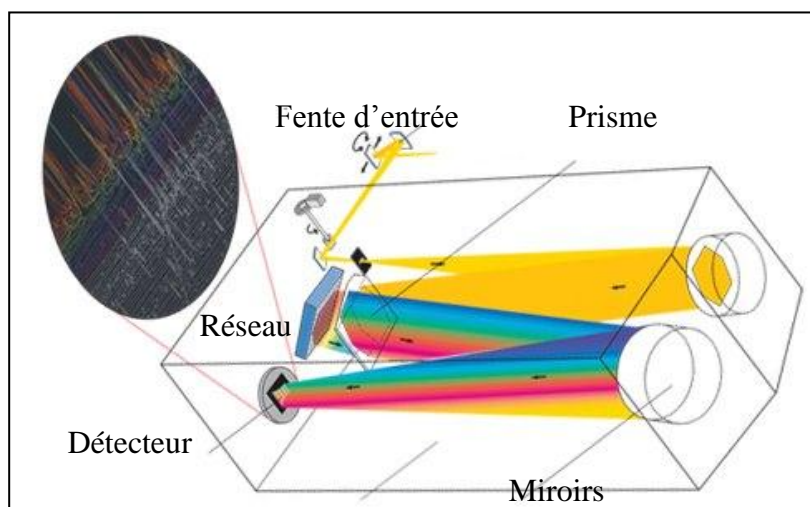


Figure II-7 : Schéma d'un spectromètre optique de type « échelle » (Panne et al., 2007)

Le spectre est étalé dans deux dimensions sur le capteur selon la forme d'une échelle et reconstitué numériquement en assemblant les « barreaux » de l'échelle bout à bout. Les spectromètres de type « échelle » ont une efficacité élevée à tous les ordres de diffraction et une résolution quasi-constante sur l'ensemble du spectre.

Le spectromètre de type « échelle » qui a été utilisé est le modèle ESA3000 (Société LLA) avec une longueur focale de 25 cm, équipé d'un détecteur ICCD (KODAK 1001, 1024×1024 pixels). La bande spectrale disponible est comprise entre 200 et 800 nm simultanément. Le pouvoir de résolution spectral moyen est d'environ $\sim 12\,500$ qui permet de séparer toutes les raies d'émissions pour les éléments étudiés.

Le second spectromètre utilisé est un monochromateur SP300i de la société Princeton Instruments avec une configuration Czerny-Turner plus lumineux que le spectromètre « échelle » (fente d'entrée de $50 \times 2000 \mu\text{m}^2$ et ouverture de $F/4$), de distance focale $f=300$ mm équipé d'un réseau 2400 traits/mm) et d'un détecteur ICCD Istar (Andor inc.). L'intervalle de détection autour de la raie de l'aluminium à $\lambda=396,152$ nm est alors compris entre $\lambda=382,2$ nm et $\lambda=406,6$ nm. Le mode appelé « binning » de la caméra permet l'acquisition des spectres à la cadence du laser (i.e. 20 Hz) et donc de

faire des statistiques au tir à tir. Le pouvoir de résolution est 2000 et permet de séparer les deux raies d'émissions principales de l'Al (396,152 nm et 394,401 nm).

Dans les deux cas, les détecteurs utilisés sont des ICCD (CCD intensifiés) tout à fait adaptés pour les applications de LIBS grâce à leur haute sensibilité car le gain en termes d'amplification électronique peut atteindre 10^4 . De plus, ils permettent de réaliser une détection résolue en temps en raison de la possibilité de déclencher de façon rapide (temps de montée de l'ordre de la ns) sur une durée d'acquisition de quelques ns. C'est l'intensificateur qui sert d'obturateur électronique ultrarapide. Les signaux provenant du plasma ayant une émission d'un fond spectral continu intense lors des premiers instants (Emission Bremsstrahlung), ces détecteurs permettent de s'affranchir de ces signaux parasites qui détériorent le rapport S/B.

II-5 Conditions opératoires

Afin d'améliorer la précision des mesures avec le spectromètre « échelle », une accumulation de 120 tirs par spectres a été faite et cela 25 fois afin de déterminer l'écart-type de la mesure.

Cette partie du chapitre est consacrée aux résultats expérimentaux qui ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales à partir desquelles seront réalisées les études proprement dites.

En analyse LIBS, il est important de définir les conditions opératoires optimales et notamment : le retard entre le tir laser et le début de la mesure, la durée de porte de mesure, le type de gaz de gainage ou la géométrie de focalisation.

II-5-1 Choix de gaz du gainage

Le gaz de gainage peut influencer les mesures par LIBS. Cette influence a été montrée dans diverses études (Detalle *et al.*, 2003 ; Bogaerts *et al.*, 2006) menées sur des solides mais il n'existe pas dans la littérature d'études de cette influence sur l'analyse de liquides.

Pour mettre en évidence ces influences nous avons réalisé des expérimentations comparatives avec différents gaz de gainage : hélium, argon, azote, air et le signal est également étudié en absence de gaz de gainage. Le critère majeur de choix a porté sur le meilleur rapport S/B.

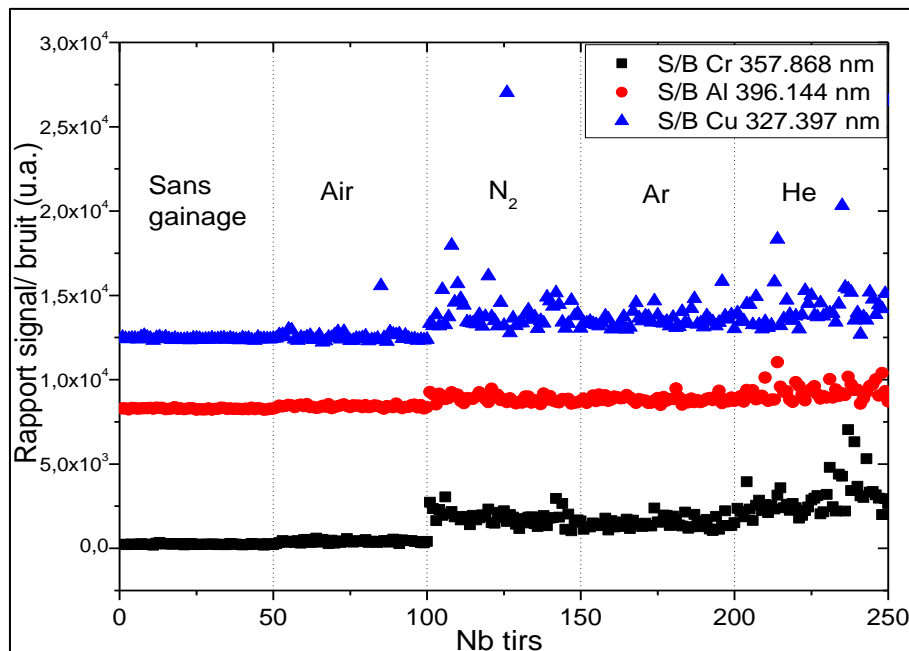


Figure II-8 : Comparaison des valeurs de rapport signal/bruit obtenues en réalisant des dosages d'aluminium, de chrome et de cuivre en solution avec différents gaz de gainage.

Les résultats obtenus, présentés sur la figure II-8, permettent de conclure que les rapports S/B sont quasiment similaires quel que soit le gaz. Par ailleurs, avec l'ajout de gaz nous observons un gain de signal limité pour le cas de Cu et d'Al. Le gain est meilleur dans le cas de Cr mais dans tous les cas il apparaît un accroissement de l'incertitude de mesure. En conséquence, notre choix s'est porté sur l'absence de gaz de gainage qui est plus aisé à mettre en œuvre sur le terrain et qui évite un paramètre supplémentaire susceptible de générer des variations additionnelles. Toutes les études ont donc ensuite été réalisées sans gaz de gainage.

II-5-2 Choix des paramètres temporels : durée de porte et retard

Le choix des paramètres temporels est important en raison de la dynamique du plasma. Le paramètre d'optimisation a été le rapport S/B. Les résultats sont visualisés sous forme d'un graphique à deux entrées (« retard » et « porte ») pour déterminer la meilleure gamme de travail en terme de rapport S/B.

Pour cette procédure, nous avons choisi des portes d'acquisition de 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 ns, et pour chacun de ces paramètres le « retard » varie de 100 ns en 100 ns jusqu'à 2500 ns. Le résultat pour la raie de l'Al à $\lambda=396,152$ nm est montré sur la figure II-9. Cette cartographie du rapport S/B montre que la valeur est faible pour des retards inférieurs à 750 ns ou des portes de mesures courtes (< 500 ns).

Pour des valeurs de portes supérieures à 1000 ns et des valeurs de retards de plus de 1000 ns, le S/B atteint un plateau avec des maxima locaux.

Pour le Cu à $\lambda=327,395$ nm (Figure II-10), nous observons un comportement similaire à ce qui est observé pour l'aluminium.

Pour le Mn à $\lambda=254,810$ nm (Figure II-11), le comportement est similaire concernant le retard mais pour des portes de mesures courtes (<500 ns) le plateau est atteint.

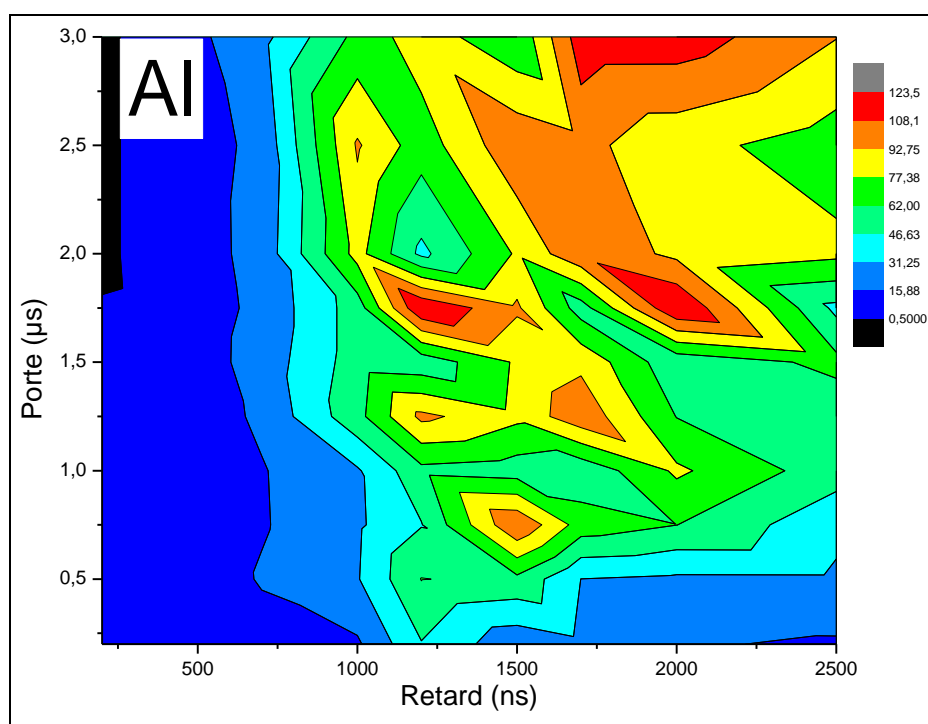


Figure II-9 : Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport signal/bruit dans le cas de l'Al à $\lambda = 396,152 \text{ nm}$.

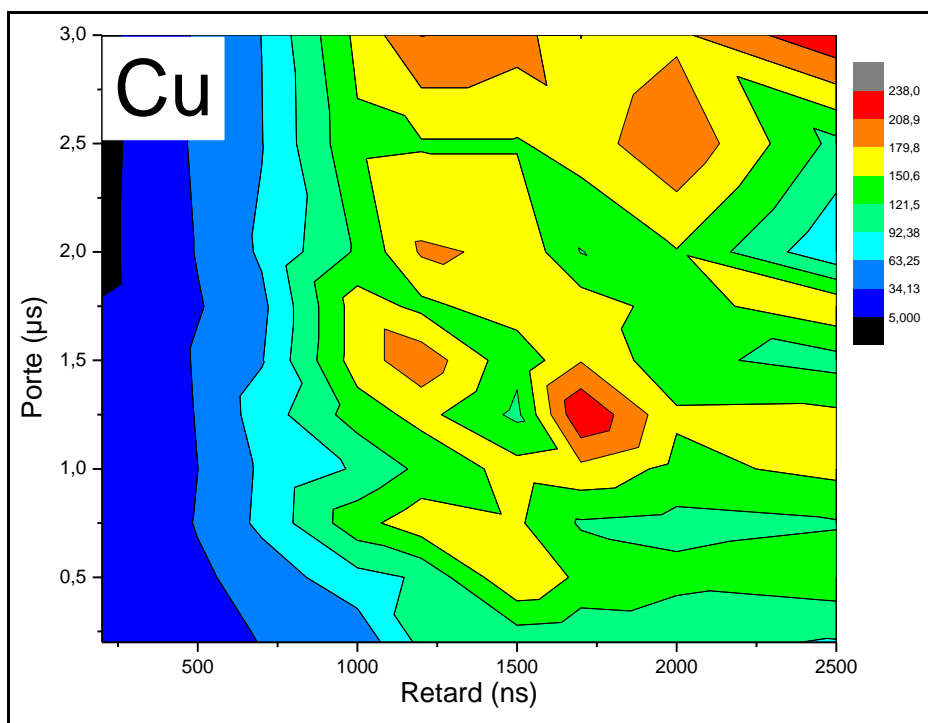


Figure II-10 : Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport signal/bruit dans le cas du Cu à $\lambda = 327,395 \text{ nm}$.

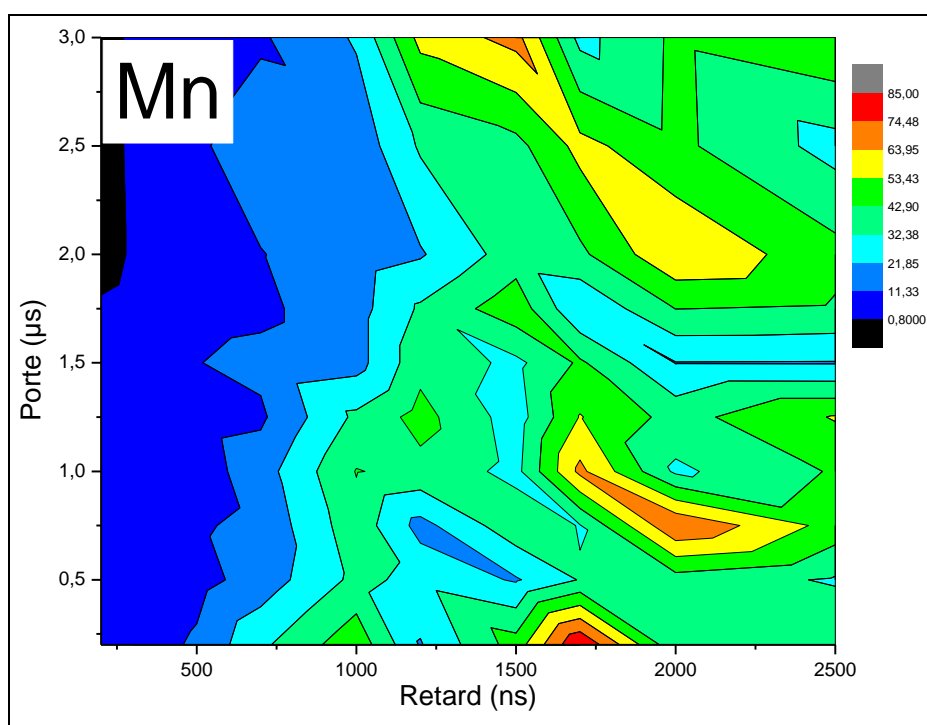


Figure II-11 : Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport signal/bruit dans le cas du Mn à $\lambda=254,810$ nm.

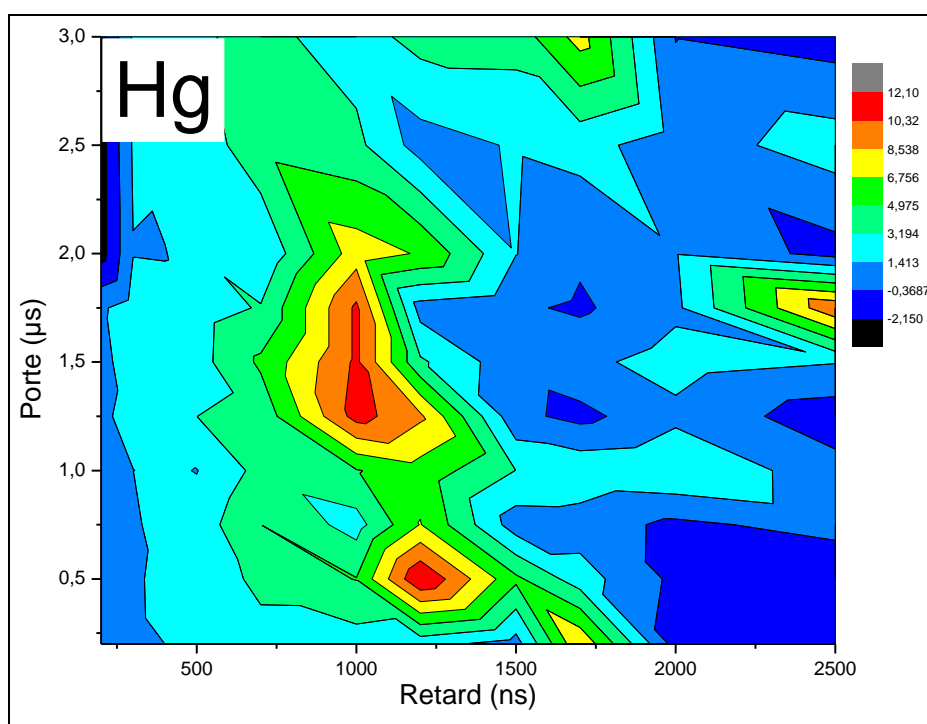


Figure II-12 : Cartographie du rapport S/B des paramètres « porte » et « retard » pour le meilleur rapport signal/bruit dans le cas du Hg à $\lambda=253,654$ nm.

Pour le Hg à $\lambda=253,654$ nm une bande de valeurs optimales se trouve entre 700 ns et 1500 ns de retard pour des portes allant jusqu'à 2500 ns. Ceci laisse supposer que le signal de la raie du Hg décroît très vite avec le temps et qu'après 1500 ns le signal est absent ou très peu disponible.

À partir de ces cartographies d'optimisation, nous avons choisi un compromis pour les paramètres de mesures afin d'obtenir un rapport S/B optimum pour l'ensemble des éléments étudiés. Ces valeurs fixées sont les suivantes :

Retard : 600 ns
Porte de mesure : 2000 ns
Gain du détecteur : entre 3200 et 3600
Nombre d'accumulations : 120
Nombre de répétitions : 25

II-5-3 Étalonnage

Radziemski *et al.* (1983) ont démontré la capacité de l'analyse LIBS pour la détection d'espèces atomiques à partir d'échantillons d'aérosols. Pour l'analyse quantitative, une droite d'étalonnage est obtenue entre le signal et la masse (ou la concentration) de l'élément à détecter. Il est préférable que cette relation soit linéaire sur tout le domaine d'étude.

Un comportement non linéaire est parfois observé (Fabre *et al.*, 1999 ; Capitelli *et al.*, 2004). En analyse par LIBS, ces observations correspondent le plus souvent au phénomène d'auto-absorption qui devient de plus en plus important quand la concentration augmente. Ceci induit une perte de précision sur les mesures des solutions à forte concentration. Cela se produit préférentiellement pour des raies d'émissions pour lesquelles le niveau inférieur de la transition est proche de l'état fondamental et dont le produit $g.A$ (g dégénérescence du niveau supérieur, A probabilité de transition par unité de temps) est élevé tel que bien décrit par Cowan et Dieke (1948).

Une perte de sensibilité sur la courbe d'étalonnage peut être due à la saturation de la réponse du détecteur.

Le plus couramment, un modèle linéaire est utilisé qui s'applique lorsque le signal est proportionnel à la concentration de l'élément. Pour déterminer la qualité de la linéarité

des points de la droite d'étalonnage (chaque point étant une moyenne sur un certain nombre de mesures), une régression linéaire est effectuée par la méthode des moindres carrés. Cela consiste à minimiser la somme des carrés des différences entre les valeurs expérimentales et celles du modèle. Cette méthode ne prend pas en compte l'incertitude sur la détermination de la droite d'étalonnage. Mermet (2008 ; 2010), sur la base des normes ISO 5725, ISO 3534-1 et AFNOR 90-210, exprime de façon claire les bases de l'étalonnage inverse en les appliquant à la spectroscopie d'émission atomique.

Dans notre cas, les droites d'étalonnages ont été obtenues en reportant la moyenne des intensités des raies d'émissions pour les 25 répliques en fonction de la concentration de l'élément. Les barres d'incertitudes pour chaque point correspondent à l'incertitude estimée de la valeur moyenne. Elles sont calculées en supposant une distribution « normale » des mesures et en supposant que l'incertitude de la moyenne de N mesures diminue en racine de N (Masard *et al.*, 1988). L'incertitude est alors prise égale à $\pm 3\sigma/\sqrt{N}$ où σ est l'écart type d'une mesure. L'incertitude de la droite d'étalonnage est calculée suivant la méthode des hyperboles de confiance décrites par Mermet (2008, 2010).

Chapitre III-Résultats

III-1 Effet de la taille des particules

Les échantillons sont des suspensions de particules d'Al₂O₃ dans de l'eau. Les concentrations massiques choisies pour les analyses était de 20, 30, 50, 120, 200, 300, 500 mg/L exprimé en Al total afin de construire une gamme d'étalonnage pour chaque taille de particule. Les particules disponibles, de formes sphériques, présentaient des diamètres médians de 2, 12, 30 et 87 µm. Les acquisitions ont été réalisées sous agitation constante pour prévenir la sédimentation des particules. Les paramètres temporels sont ceux optimisés auparavant, (i.e. porte : 2000 ns et retard : 1000 ns) et la configuration du détecteur celle pour le spectromètre LLA (gain : 3600).

Pour réaliser notre étude, nous avons choisi, parmi les raies d'émission d'Al, la deuxième plus sensible située à 396,152 nm, dans la figure III-1-0 nous présentons les caractéristiques énergétiques des ces deux raies.

Longueur d'onde (nm)	Rel. Int. (?)	A _{rel} (s ⁻¹)	Acc.	E _i (cm ⁻¹)	E _k (cm ⁻¹)	Niveau sup. Conf., Term, J	Niveau inf. Conf., Term, J
393.1996	5			42 237.783 - 67 662.959		3s ² 4d ² D ⁵ / ₂	3s3p(³ P°)3d ² D° ⁵ / ₂
393.5677	4			42 233.742 - 67 635.128		3s ² 4d ² D ³ / ₂	3s3p(³ P°)3d ² D° ³ / ₂
394.40058	24g	4.93e+07	C+	0.000 - 25 347.756		3s ² 3p ² P° ¹ / ₂	3s ² 4s ² S ¹ / ₂
396.15200	26g	9.8e+07	C+	112.061 - 25 347.756		3s ² 3p ² P° ³ / ₂	3s ² 4s ² S ¹ / ₂

Figure III-1-0 : Caractéristiques spectroscopiques des raies d'Al utilisées (NIST, 2012).

La raie la plus sensible à 394,401 nm présentait des saturations du détecteur sur certains spectres. La raie choisie peut être auto-absorbée mais dans la gamme de concentration de travail, jusqu'à 500 mg/L, aucun signe d'auto-absorption n'a été observé sans élargissement de la raie, ni infléchissement de la droite d'étalonnage.

La figure III-1-1 illustre la relation entre l'intensité des signaux obtenus à la longueur d'onde de 396,152 nm (intégrée sur 3 pixels) avec la gamme de concentration en Al total exprimée pour différents tailles de particules. Les barres d'incertitudes sur les points sont très faibles et ne sont pas visibles sur le graphique, masquées par les symboles (exemple : le point à 200 µg/L pour la solution présente une erreur de $\pm 2,6\%$).

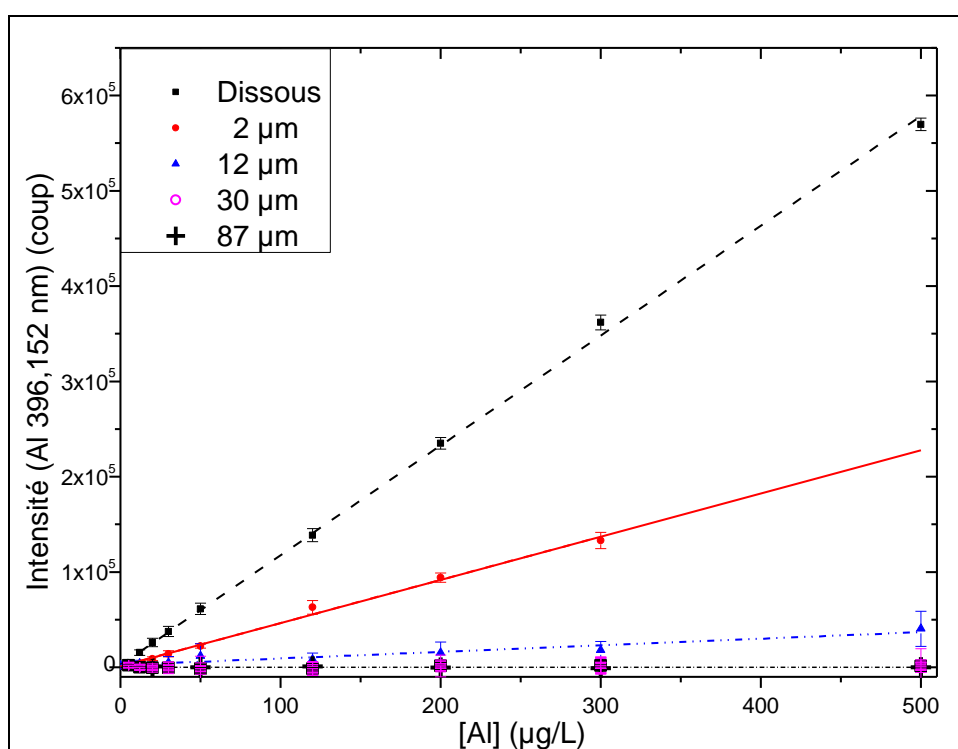


Figure III-1-1 : Intensité des signaux mesurés à la longueur d'onde de 396,152 nm versus la concentration en aluminium total pour une solution et les suspensions de particules d' Al_2O_3 de différents diamètres nominaux.

Les résultats montrent une bonne corrélation ($R^2=0,99$) entre la concentration et l'intensité du signal. La linéarité de la gamme est observée aussi pour l'Al en solution. Toutefois, les pentes des droites d'étalonnages sont différentes selon la taille des particules. En considérant comme référence la pente de la régression obtenue pour l'Al

en solution, il apparaît une diminution relative à l'augmentation de la taille des particules (Tableau III-1-1).

Tableau III-1-1 : Régressions linéaires et atténuation relative des pentes correspondant au rapport de la pente pour les suspensions ($S_{Particules}$) sur la pente pour l'Al en solution ($S_{Solution}$).

Régression linéaire $y=s [Al] + b$				
Type d'échantillon	Pente (s)	Signal du Fond (b)	R^2	Rapport de pentes $S_{Particules} / S_{Solution}$
Solution	1 152 (± 138)	2 408	0,999	1
Susp. 2 μm	453 (± 63)	1 101	0,994	0,39
Susp. 12 μm	17,6 ($\pm 1,2$)	113,8	0,659	0,015
Susp. 30 μm	3,0 ($\pm 0,2$)	0	-	0,003
Susp. 87 μm	0,39 ($\pm 0,02$)	0	-	0,0003

Le rapport des pentes (Tableau III-1-1) montre une atténuation de 61 % de l'intensité de la raie d'émission pour les particules de 2 μm et supérieur à 98,5 % pour les particules plus grosses. Ces résultats illustrent le fait que, pour des concentrations identiques en Al total dans un volume donné, l'échantillon génère des différences d'intensité du signal qui ne sont pas compensées par une densité locale en Al plus importante dans le cas des particules de diamètre supérieur.

Ces résultats sont inattendus car nous avons supposé que pour des concentrations identiques en Al total le système pourrait générer un signal d'intensité identique. En effet, une éventuelle diminution serait compensée dans le cas des grosses particules par de fortes densités locales en Al.

La baisse du signal observée peut être liée à différentes hypothèses qu'il fallait vérifier :

- Un prélèvement non représentatif de l'échantillon ;
- Un effet d'auto-absorption surtout dans le cas des particules de plus gros diamètre ;
- Une ablation partielle des particules.

III-1-1 Première hypothèse : Un prélèvement non représentatif

Le déplacement des particules en suspension dans le jet de liquide peut être hétérogène et non représentatif de l'échantillon global. En raison de la sédimentation, ce problème peut être plus important pour les grosses particules. Pour étudier ce cas, nous

quantifions la concentration en Al total dans différentes suspensions par ICP-AES en prélevant directement trois échantillons dans le jet de liquide.

Trois essais ont été réalisés avec des particules de 2 µm (2x) et 12 µm. Cela n'a pas été réalisé pour les plus grosses particules pour des problèmes de dissolution lors de l'analyse ICP-AES. A titre d'exemple, il a fallu une semaine pour dissoudre les particules de 12 µm. Il apparaît (Tableau III-1-2) que les valeurs mesurées sont similaires aux hypothèses théoriques ce qui confirme une bonne homogénéité de la circulation de l'échantillon et donc infirme cette première hypothèse.

Tableau III-1-2 : Comparaison des valeurs estimées et mesurées en aluminium total dosé par ICP-AES pour des flux de circulation de suspensions de particules d'Al₂O₃ de différentes tailles.

Taille des particules (µm)	Concentration estimée (mg/L)	Concentration mesurée par ICP-AES (mg/L)
2	50	52
2	120	115
12	500	485

III-1-2 Deuxième hypothèse : Effet de l'auto-absorption

La deuxième hypothèse qui pourrait expliquer la possible diminution du signal avec l'augmentation de la taille des particules est l'auto-absorption. Ce phénomène est très couramment observé dans le cas des analyses élémentaires par LIBS, et peut se présenter comme une inflexion de la droite d'étalonnage. Par ailleurs, l'intensité d'une raie d'émission d'un élément présente une diminution du centre de la raie jusqu'à une inversion ou un renversement de la raie. Ceci est décrit par Cowan et Diecke (1948) et entraîne un changement de profil de la raie et de son élargissement avec un accroissement de la surface du pic. Cette observation a été constatée pour les mesures par LIBS principalement si l'analyte est présent à forte concentration comme, par exemple, dans le cas d'Al solide.

Dans le cas d'une solution, la quantité totale d'Al ayant subi l'ablation est équi-répartie pour chaque tir laser. La concentration locale en Al est alors faible et la probabilité d'induire un phénomène d'auto-absorption est négligeable, même pour la concentration maximale de 500 mg/L.

Dans le cas des particules circulant dans une phase liquide, les impulsions laser interagissent parfois sur le jet d'eau sans particules à l'intérieur du volume d'interaction, et parfois sur une ou plusieurs particules d' Al_2O_3 (que nous qualifierons de « bon tir ») où il existe une forte densité d'Al. Dans les cas de « bons tirs », la probabilité est plus élevée d'induire une auto-absorption qui peut être forte. D'autre part, plus la taille des particules augmente et plus la probabilité d'observer de l'auto-absorption est élevée. La possibilité de détecter ou non les « bons tirs » par l'analyse tir à tir sera détaillée dans le paragraphe III-1-3.

Dans notre cas, ceci pourrait justifier la diminution de la pente de régression avec la taille des particules. La figure III-1-2 présente les spectres que nous avons obtenus après ablation sur de la poudre d' Al_2O_3 sèche et la somme des spectres obtenus pour des « bons tirs » au sein de la suspension d' Al_2O_3 en suspension dans l'eau. Nous observons clairement une différence de profil des signaux confirmant une auto-absorption sur la poudre d' Al_2O_3 alors que la forme des signaux obtenus sur la suspension lors des « bons tirs » ne montre pas cet élargissement.

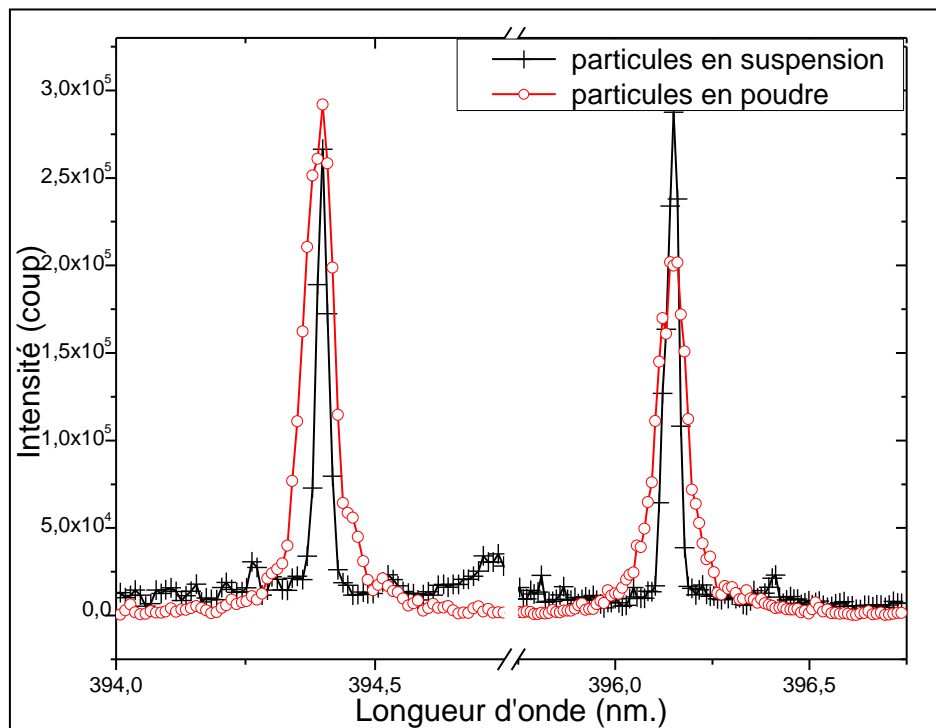


Figure III-1-2 : Comparaison qualitative des profils de raies d'émission observées pour des particules d'aluminium sèches et mises en suspension dans de l'eau.

Pour vérifier l'hypothèse de l'influence sur la pente de régression, il est nécessaire de trouver un paramètre qui permette de quantifier l'auto-absorption et, pour cela, nous avons caractérisé la forme de la raie d'émission. L'auto-absorption conduit à une diminution de l'intensité centrale du profil d'émission et aussi à un élargissement du profil de raie d'émission.

Une augmentation de la largeur du pic à mi-hauteur (LPMH) peut être observée en raison de la diminution de l'intensité émise au centre de la raie si la résolution spectrale du spectromètre est suffisante. Cet effet se produit par absorption des photons émis au centre du plasma par ceux situés à sa périphérie comme bien décrit par Cowan et Diecke (1948). Dans le cas d'une forte auto-absorption, une inversion du signal du pic peut même être observée. L'auto-absorption conduit à une non-linéarité de la droite d'étalonnage et, dans notre expérimentation, une bonne linéarité est observée. Ce n'est toutefois pas une preuve suffisante d'absence d'auto-absorption. Dans le cas des suspensions, et sous hypothèse que la présence de plusieurs particules dans le volume d'interaction soit faible, l'augmentation de la concentration en Al conduit à une augmentation du nombre de « bon tirs » et non à une augmentation de la concentration d'Al dans le plasma,

Plus précisément, nous avons quantifié le degré d'auto-absorption par la mesure de la LPMH, tel que proposé par El Sherbini *et al.*, (2005).

La figure III-1-3 permet une comparaison du profil de l'intensité des pics moyenné et normalisé pour l'Al dissous et des suspensions de particules de diamètres nominaux de 2 μm et 12 μm à la même concentration en Al total de 300 mg/L.

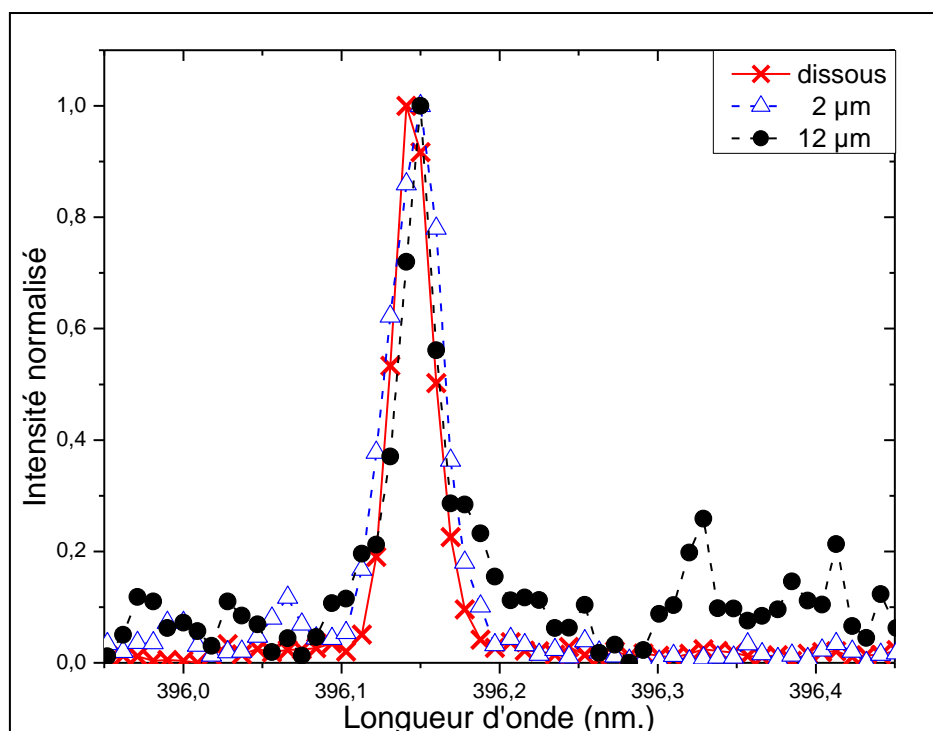


Figure III-1-3 : Comparaison des profils de la raie d'émission de l'Al dissous et des suspensions de particules de diamètres nominaux de 2 μm et 12 μm à la même concentration en Al de 300 mg/L.

Nous n'observons pas de changement significatif du profil des raies d'émission et pour quantifier les possibles écarts nous présentons dans le tableau III-1-3 les valeurs moyennes de LPMH. L'écart-type est calculé sur 25 répliques.

Tableau III-1-3 : Mesure des largeurs de pics à mi hauteur (nm) pour la raie d'émission de l'Al à $\lambda=396,152$ nm en solution et en suspensions.

	LPMH (nm)	Écarts types (nm)	RSD (%)
Solution	0,0239	0,0034	14
Suspension de particules de diamètre 2 μm	0,0237	0,0041	17
Suspension de particules de diamètre 12 μm	0,0248	0,0079	32

Nous pouvons conclure qu'il n'apparaît pas de différence significative de LPMH et, comme ce paramètre est directement lié à l'auto-absorption, l'effet peut être considéré comme négligeable et par conséquent l'hypothèse que le changement de la pente puisse être lié à l'auto-absorption est écartée.

III-1-3 Troisième hypothèse : Ablation partielle des particules

Étude statistique tir à tir

Il est envisageable que les particules soient partiellement ablatées. Nous avons modifié le protocole d'acquisition pour un mode dit « monotir » permettant ainsi d'étudier le signal au coup par coup. Les paramètres d'acquisition sont identiques. Au cours de ces mesure nous avons réalisé l'acquisition de 10.000 spectres correspondant chacun à un seul tir. Les spectres présentent une bande spectrale de détection de 25 nm (~ 850 pixels) et sont réalisés avec le spectromètre Acton couplé à une camera « ICCD Istar ». Le spectromètre est centré sur la longueur d'onde de 395 nm et les deux raies d'émission les plus intenses de l'Al de $\lambda=394,401$ et $\lambda=396,152$ nm sont enregistrées.

Nous avons choisi la raie la plus intense ($\lambda=396,152$ nm) et intégré le signal sur 25 pixels correspondant à la LPMH de la raie. L'intensité est mesurée pour chaque spectre. Cette procédure a été répétée pour chaque concentration et pour les suspensions de particules d' Al_2O_3 de tous les diamètres.

L'analyse des résultats est réalisée à partir d'un histogramme des intensités réparties en 450 canaux de 1000 coups de largeur (Figure III-1-4). Les histogrammes pour les particules de diamètres 12, 30, 87 μm ne sont pas discernable entre-elles sur la figure.

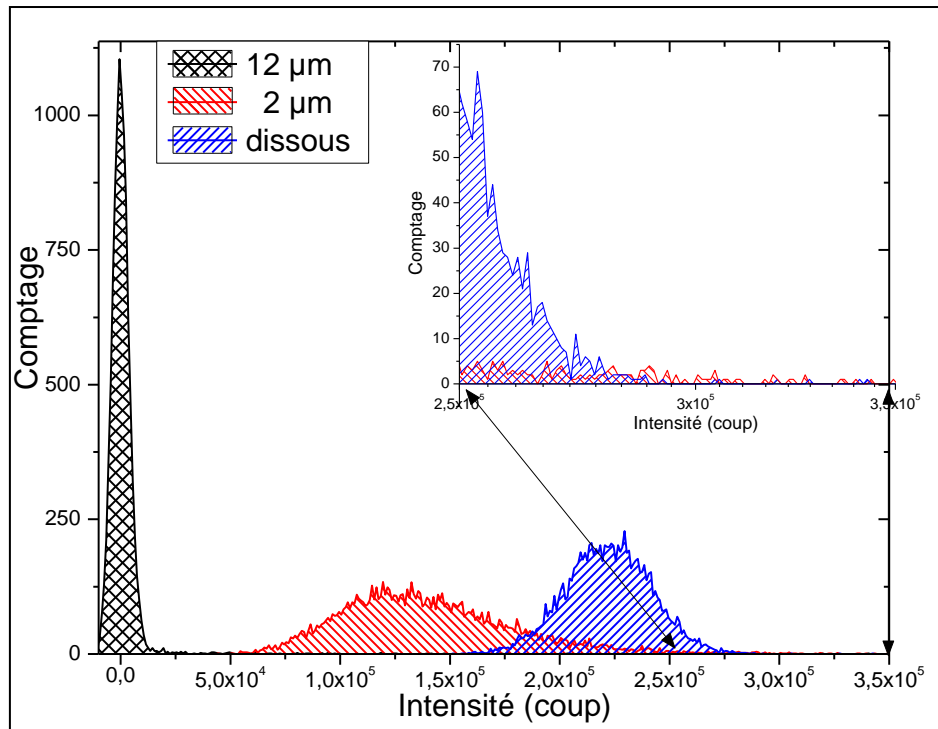


Figure III-1-4 : Histogrammes des intensités de signaux obtenues pour une solution d'Al et des suspensions de particules d' Al_2O_3 de diamètres nominaux de $2\ \mu\text{m}$ et $12\ \mu\text{m}$ avec une concentration identique en Al total de $500\ \text{mg/L}$. Les intensités des 10 000 tirs sont classées dans 450 canaux de $1\ 000$ coups de largeur.

Les distributions des intensités sont différentes lorsque la taille des particules change.

Le fond a été soustrait à chaque spectre, donc l'intensité « zéro » correspond aux spectres sans signal d'Al. En réalité, suite à la correction du fond, il subsiste un reliquat de fond d'une valeur moyenne $f = 1843$. Le bruit du fond lui subsiste. Nous définissons comme « bons tirs », ceux dont les raies d'Al sont détectables. Une raie est détectable si son intensité est supérieure à trois fois l'écart-type du fond σ_f . Nous fixons donc un seuil d'intensité comme critère de décision. Ce seuil est donc fixé ainsi σ_f :

$$\text{seuil} = f + 3 * \sigma_f \quad \text{Eq. 6}$$

$$\text{avec } f = 1843 \text{ ; et } \sigma_f = 5637$$

$$\text{seuil} = 18754 \text{ u. a.}$$

Ainsi, nous pouvons compter, en comparant l'intensité nette de la raie d'Al au seuil, le nombre de « bons tirs » pour les différentes tailles de particules.

Afin de comprendre les changements de dispersion, nous avons étudié les histogrammes d'intensité :

- pour un même état physico-chimique à des concentrations différentes ;
- puis obtenus après normalisation par la concentration en Al.

Pour le cas de la solution d'Al, nous observons des valeurs de 10000 « bons tirs » pour les diverses concentrations sauf pour 50 mg/L. Ceci indique probablement la limite de détection « monotir ». Dans le cas des suspensions de particules de 2 μm , la valeur de 10000 « bons tirs » est observée pour la concentration de 500 mg/L, 9966 tirs pour la concentration 300 mg/L mais, pour la concentration de 120 mg/L la mesure donne 5975 « bons tirs » et, pour une concentration de 50 mg/L, le nombre de « bons tirs » diminue encore pour atteindre 3762. Pour le cas de la suspension de particules de 12 μm , nous comptons seulement 111 « bons tirs » pour la concentration de 500 mg/L (Tableau III-1-4).

Tableau III-1-4 : Nombre de « bons tirs » lors du dosage de l'Al dans une solution et dans des suspensions de particules de diamètres nominaux 2 μm et 12 μm .

[Al] (mg/L)	Nombre de « bons tirs »		
	Solution	2 μm	12 μm
50	5913	3762	0
120	10 000	5975	0
300	10 000	9966	0
500	10 000	10 000	111

Pour le cas des particules de 12 μm le nombre de « bons tirs » représente environ 1 % de celui observé sur la solution ce qui ne permet de comparer que les histogrammes obtenus pour le cas de la suspension de particules de 2 μm et celui de la solution d'Al.

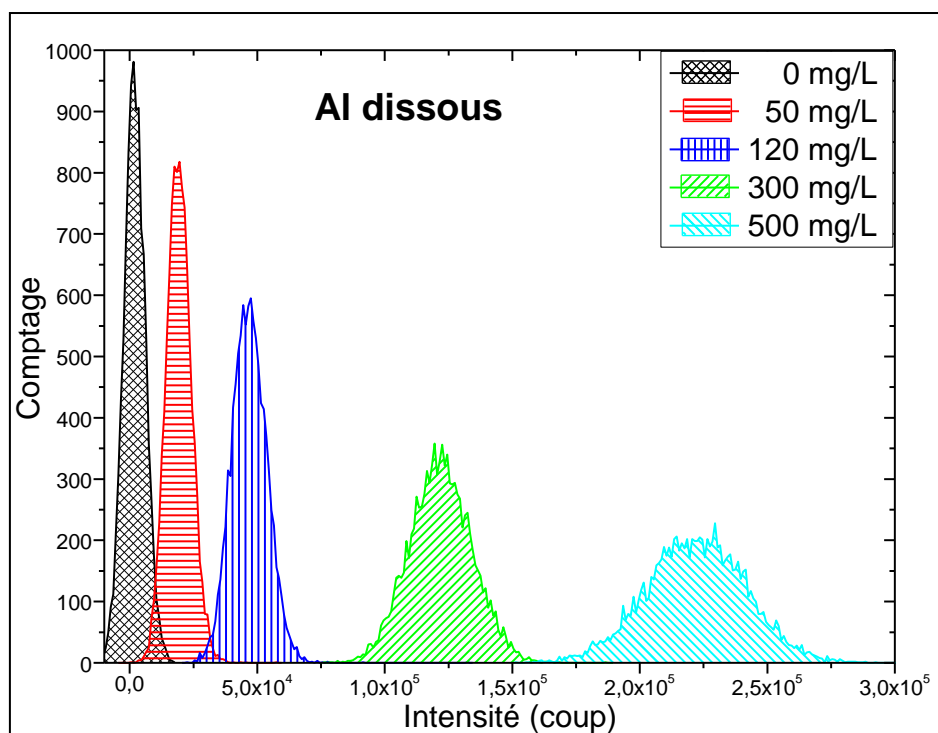


Figure III-I-5 : Histogramme de l'intensité des signaux obtenus pour différentes concentrations en aluminium en solution. Les 10 000 tirs sont classés dans 450 canaux.

Pour la solution d'Al, une augmentation de la répartition des intensités des signaux apparaît avec la concentration et présente une forme de distribution similaire et très proche de la distribution gaussienne (Figure III-1-5).

La comparaison des distributions obtenues avec une intensité normalisée par rapport à sa concentration permet de constater un élargissement des distributions à faible concentration qui est attribuable à la diminution du nombre de photons et donc de photoélectrons comptés par le détecteur. Pour ces résultats normalisés, un ajustement par des courbes gaussiennes montre que la distribution d'intensité suit une loi normale (Figure III-1-6).

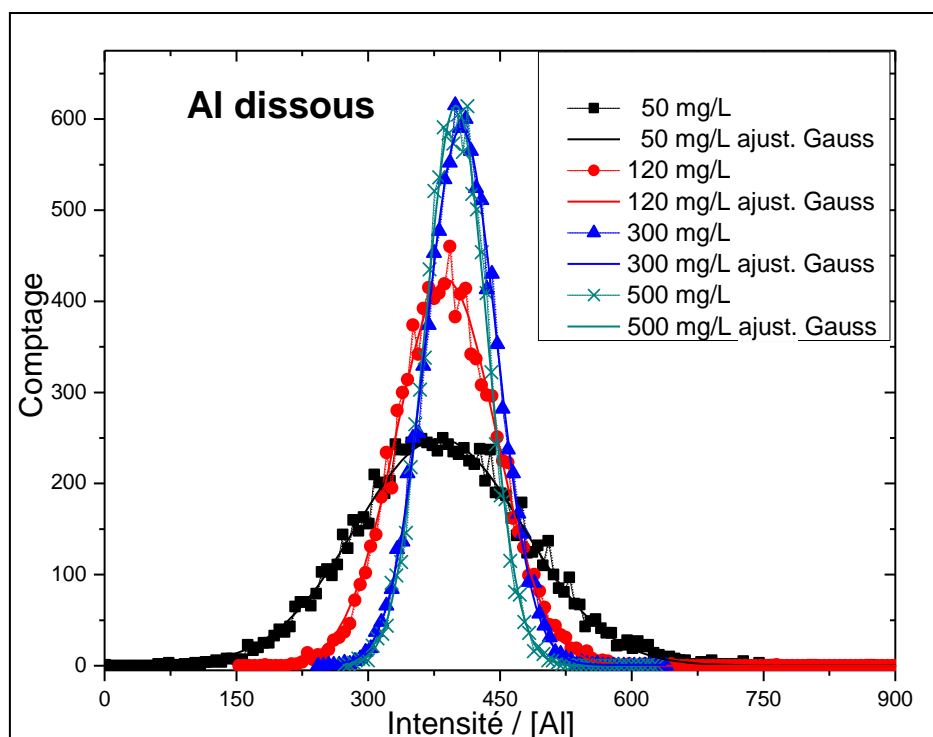


Figure III-1-6 : Histogrammes de l'intensité normalisée par la concentration en Al dissous à différentes concentrations. Les 10 000 tirs sont classés dans 450 canaux.

Suivant la même procédure développée pour le cas dissous, nous avons obtenu les histogrammes pour le cas des particules à 2 μm à différentes concentrations (Figure III-1-7).

La figure III-1-7 illustre une augmentation de la dispersion d'intensité qui n'est pas seulement liée à la concentration. Une superposition des histogrammes apparaît et la répartition de distribution dans tous les histogrammes devient asymétrique.

D'autre part, les histogrammes normalisés (Figure III-1-8) illustrent un élargissement plus important que dans le cas de l'Al dissous. Ce phénomène est probablement dû au fait que des quantités discrètes de matière (une quantité variable de particules) sont présentes dans le volume d'interaction.

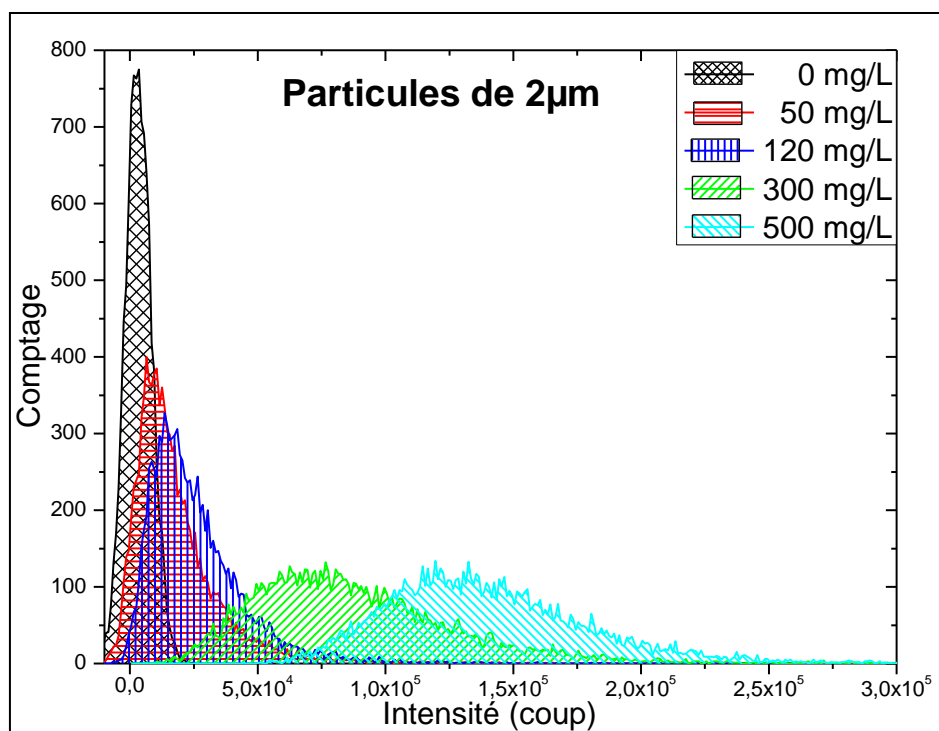


Figure III-1-7 : Histogramme des intensités obtenues pour différentes concentrations en Al total pour des suspensions de particules d' Al_2O_3 de diamètre nominal de $2\ \mu\text{m}$. Les 10 000 tirs sont classés dans 600 canaux.

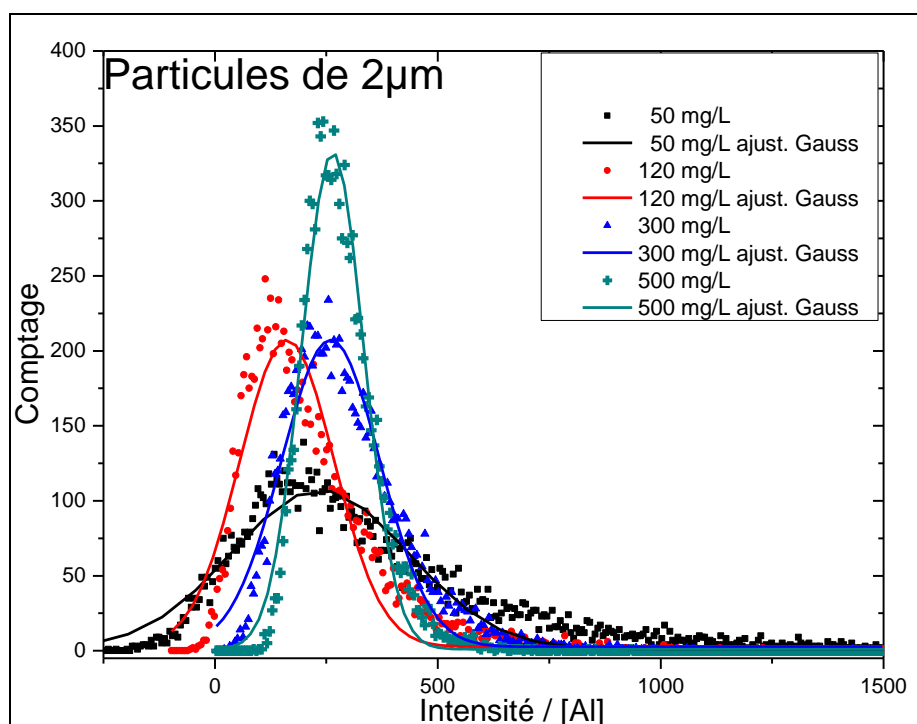


Figure III-1-8 : Histogrammes des intensités normalisées par la concentration en Al total pour des suspensions de particules d' Al_2O_3 avec diamètre de diamètre nominal de $2\ \mu\text{m}$ à différentes concentrations (50, 120, 300, 500 ppm) et ajustées par un lissage gaussien.

L'ajustement Gaussien n'est adapté que pour les distributions obtenues dans le cas de la solution d'Al. En revanche pour la suspension de particules, la distribution est asymétrique et l'ajustement Gaussien n'est plus utilisable.

De façon indirecte, nos expériences agissent comme un procédé de comptage des particules. Dans ce cas, la littérature montre que la distribution la plus adaptée à ce type de mesures est la distribution logarithmique-normale ou log-normale. Dans des études sur la distribution de particules dans une suspension, Espenscheid *et al.* (1964) utilisent la distribution logarithmique normale, principalement parce que la distribution normale ne représente pas une distribution des tailles des particules. Hahn *et al.* (1997) utilisent une variante de celle-ci appelée ZOLD (zero-order logarithmic distribution) et portent sur les effets d'un échantillonnage discret dans des mesures LIBS. Cette variante permet d'obtenir de meilleurs ajustements avec les résultats expérimentaux dans le cas de mesures faites sur des aérosols et des particules dans l'air avec une distribution de tailles des particules connue. La forme générale d'une distribution log-normale est définie comme:

$$p(d) = \frac{\exp\left(-\frac{\sigma_0^2}{2}\right)}{\sigma_0 d_m \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(\ln \frac{d}{d_m})^2}{2\sigma_0^2}\right] \quad \text{Eq. 5}$$

Où d_m est la valeur la plus probable du diamètre, et σ_0 est le paramètre qui exprime la dispersion et l'asymétrie.

Avec un ajustement Log-Normal pour les données obtenues dans le cas des particules d'Al, nous obtenons une meilleure reproduction des données expérimentales, principalement au niveau des queues des distributions (Figure III-1-9).

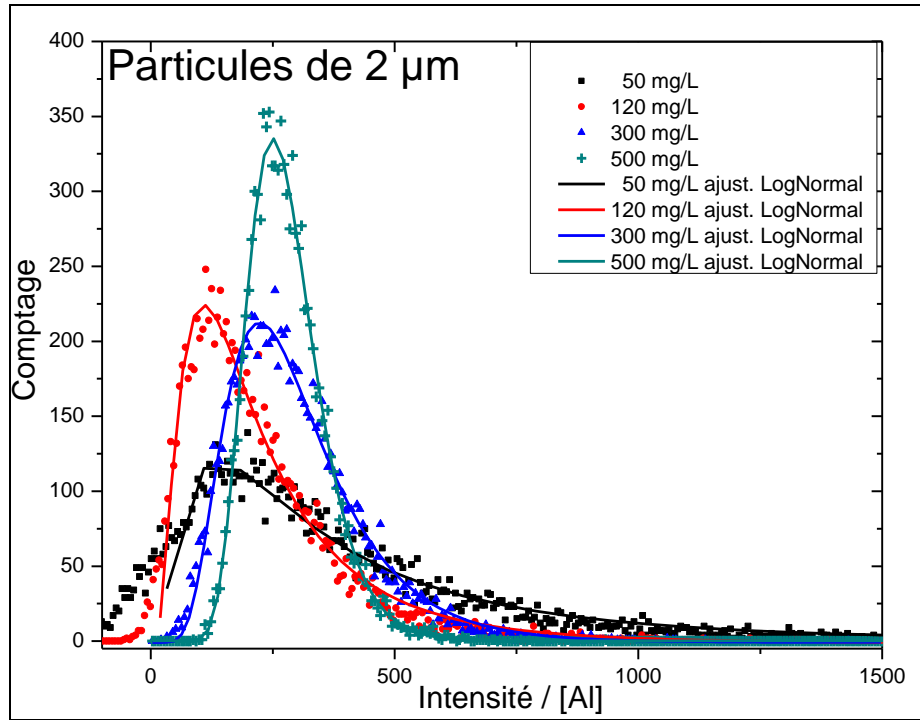


Figure III-1-9 : Histogramme de l'intensité normalisée par la concentration en Al en suspension à différentes concentrations après transformation Log-Normale.

Les différences entre les dispersions des intensités sont probablement liées au fait que des quantités discrètes de matière, correspondant à un nombre variable de particules, sont présentes dans le volume d'interaction.

Le bruit généré dans le signal dû aux tirs peut expliquer cette augmentation de la dispersion. Ainsi, la comparaison de l'écart-type relatif (RSD) des différentes sources de bruit peut aider à comprendre ces observations.

Comparons tout d'abord la valeur de RSD mesurée à partir des données expérimentales à celle calculée à partir du modèle de dénombrement des particules $RSD_{counting-ph-e}$.

$$RSD_{counting\ ph-e} = \frac{1}{\sqrt{N_{ph-e\ number}}} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec :

- I : intensité (coups).
- $N_{ph-e\ number}$: nombre de photo-électrons = I/F
- F : facteur de conversion (coups / photoélectrons) pour un gain donné du détecteur (par exemple, à gain 175 notre détecteur attribut une intensité de 200 coups pour 1 photo-électron).
- $RSD_{counting\ ph-e}$: écart-type relatif du bruit de comptage des photo-électrons.

La Figure III-1-10 présente les résultats obtenus à partir des données expérimentales et celles issues de l'approximation théorique des RSD avec la concentration en Al.

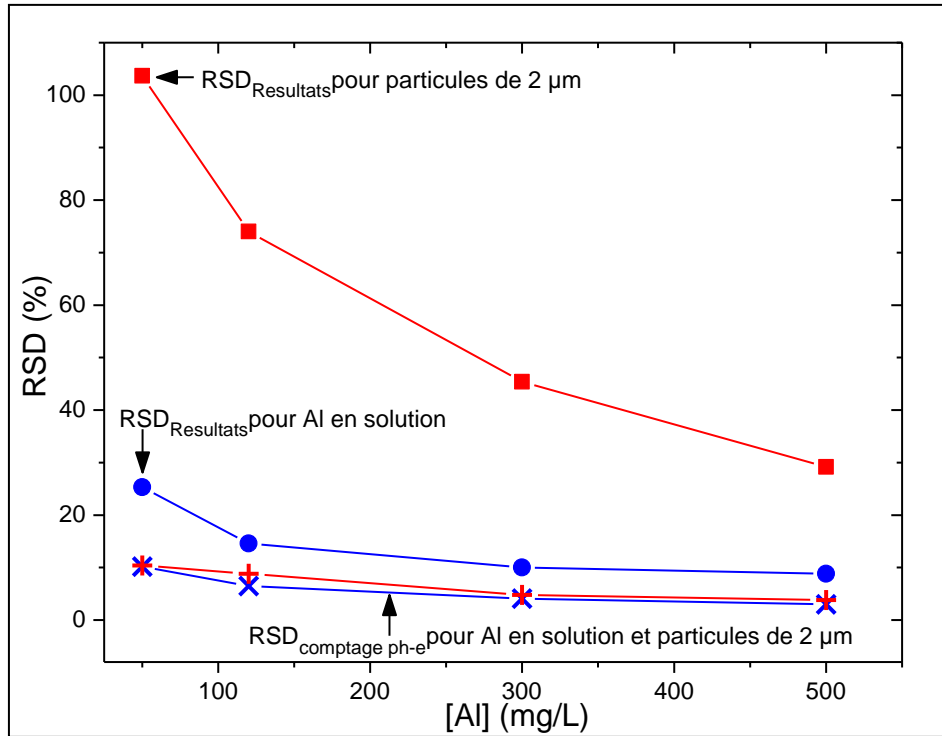


Figure III-1-10 : Comparaison des écarts type relatifs (RSD, %) obtenus sur l'intensité du signal à différentes concentrations pour l'Al dissous (avec les résultats expérimentaux ● et le modèle théorique de comptage de photo-électrons ×) et pour les suspensions de particules de 2 µm de diamètre (avec les résultats expérimentaux ■ et le modèle théorique de comptage de photoélectrons +).

Pour le cas de l'Al dissous, une faible différence est observée entre l'écart-type relatif total ($RSD_{Resultats}$) et l'écart-type relatif du bruit de comptage de photo-électrons ($RSD_{comptage\ ph-e}$). Cet écart, en moyenne de 12 %, peut être associé aux bruits instrumentaux ($RSD_{instrumental}$, liées aux fluctuations de l'énergie laser, au déplacement du jet, des supports mécaniques, des effets thermiques sur le laser, etc...). Cette différence peut être considérée comme représentant le bruit d'origine instrumental pouvant être caractérisé par $RSD_{instrumental}$. La valeur de $RSD_{instrumental}$ peut être établie sur des solutions aqueuses d'Al dissous.

D'autre part, pour les suspensions il apparaît une différence importante entre les écarts types relatifs $RSD_{Résultats}$ et $RSD_{comptage\ ph-e}$. Cette différence ne s'explique pas par le bruit instrumental estimé à 12 % pour le cas dissous. Donc nous devons introduire une autre source de bruit. Il paraît logique d'introduire un bruit de comptage de particule correspondant à la statistique de passage de particules dans le volume ablaté. La mesure de cette valeur est intéressante dans la mesure où nous avons pu déterminer le nombre moyen de particules dans le volume d'interaction.

Pour estimer cette valeur, nous pouvons écrire l'écart-type relatif total comme la somme quadratique des contributions individuelles.

$$RSD_{Résultats}^2 = RSD_{comptage\ ph-e}^2 + RSD_{comptage\ particules}^2 + RSD_{instrumental}^2. \text{ Eq. 7}$$

Avec:

$$RSD_{comptage\ particules} = \frac{1}{\sqrt{N_{particules}}}$$

- $RSD_{Résultats}$ = écart-type relatif obtenu à partir des résultats expérimentaux,
- $RSD_{comptage\ ph-e}$ = écart-type relatif lié au comptage des photo-électrons,
- $RSD_{comptage\ particules}$ = écart-type relatif obtenu à partir du comptage de particules,
- $RSD_{instrumental}$ = écart-type relatif lié à l'arrangement expérimental,
- $N_{particules}$ = nombre de particules dans le volume d'interaction.

L'équation (9) permet de calculer la valeur du $RSD_{comptage\ particules}$ et donc de déduire le nombre moyen de particules dans le volume ablaté. Les résultats sont présentés dans le tableau III-1-5.

Tableau III-1-5 : Nombre moyen de particules dans le volume ablaté calculé à partir des différents écarts-types relatifs.

[Al] mg/L (particules de 2 µm)	Intensité moyenne (u.a.)	RSD Résultats(%)	RSD comptage ph-e- (%)	RSD comptage particules(%)	Nb moyen de particules
50	18374	103,70	14,61	100,5	0,96
120	25936	74,01	12,29	72,1	1,93
300	87896	45,38	6,68	44,1	5,35
500	140340	29,24	5,285	27,7	14,68

Ces résultats permettent d'estimer une intensité moyenne par particules égale à 14.630 u.a. ce qui permet de proposer un modèle théorique pour calculer le nombre de particules dans le volume d'interaction.

Nous prenons pour hypothèse un volume cylindrique d'interaction dans l'eau avec une surface circulaire égale au diamètre de focalisation du laser (50 μm) et une profondeur liée à la profondeur d'interaction du laser dans l'eau. La valeur de la profondeur n'est pas connue, mais peut être estimée à partir de la masse moyenne d'une particule de 2 μm d' Al_2O_3 équivalente à $1,66 \times 10^{-2}$ ng et la concentration de la suspension.

Dans notre modèle : les suspensions sont réalisées avec des particules mono-dispersées, et la suspension est homogène comme nous l'avons vérifié grâce aux dosages en ICP. Il est possible d'établir une valeur moyenne du nombre de particules par volume d'interaction du laser pour une concentration donnée.

$$[C] = \frac{\text{masse de l'analyte}}{\text{volume total}}$$

Pour un volume d'interaction V_{int} donné, la masse disponible est :

$$\text{masse par volume d'interaction} = [C] \times V_{\text{int}}$$

Comme il s'agit de particules de densité ρ , le volume total occupé par cette masse serait défini par :

$$\text{volume total occupé par l'analyte} = \frac{[C] \times V_{\text{int}}}{\rho}$$

Le volume moyen de chaque particule supposée sphérique est :

$$\text{volume d'une particule} = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\pi d^3}{6}$$

Avec r = le rayon moyen et d = diamètre moyen de la particule

Finalement, le nombre moyen de particules par volume d'interaction est donné par :

$$\text{nombre moyen de particules} = \frac{\text{volume total occupé par l'analyte}}{\text{volume d'une particule}}$$

$$\text{nombre moyen de particules} = \frac{6 [C] V_{\text{int}}}{\rho \pi d^3} = \frac{3 [C] V_{\text{int}}}{\rho 4\pi r^3}$$

En ajustant le nombre de particules calculé avec ce modèle théorique (Tableau III-1-6, colonne 2 μm) et le nombre de particules obtenu avec les résultats expérimentaux pour les suspensions des particules de 2 μm (Tableau III-1-5), la profondeur d'eau ablatée apparaît proche de 100 μm .

Calcul du nombre moyen de particules par volume d'interaction pour toutes les tailles de particules

Il est ainsi possible d'extrapoler le nombre moyen de particules dans le volume d'interaction pour toutes les concentrations et l'ensemble des tailles des particules (Tableau III-1-6). Dans le cas des particules de diamètre supérieur à 30 μm , la probabilité que le tir laser atteigne une particule est très faible. Pour un diamètre moyen de 87 μm , la probabilité d'effectuer un « bon tir » est seulement de 1,42 pour 10.000 tirs laser à la concentration de 500 mg/L.

Tableau III-1-6 : Résultats du nombre théorique des particules par volume d'ablation obtenus à différentes concentrations et tailles de particules.

[Al] mg/L	Nombre moyen de particules par tir			
	2 μm	12 μm	30 μm	87 μm
50	1,17	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$
120	2,81	$13,01 \cdot 10^{-3}$	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-5}$
300	7,03	$32,53 \cdot 10^{-3}$	$20,82 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-5}$
500	11,71	$54,22 \cdot 10^{-3}$	$34,70 \cdot 10^{-4}$	$14,2 \cdot 10^{-5}$

À l'aide de ces résultats et des données expérimentales pour les suspensions des particules de 2 μm , nous pouvons calculer la probabilité d'observer une, deux, trois ou plus de particules dans le volume d'interaction en utilisant une distribution de Poisson. Une probabilité expérimentale est obtenue en utilisant une procédure similaire pour obtenir des histogrammes, mais cette fois avec des intervalles de 14.630 coups, intensité moyenne mesurée par particule. La Figure III-1-11 montre la comparaison des probabilités de présences théorique et expérimentale.

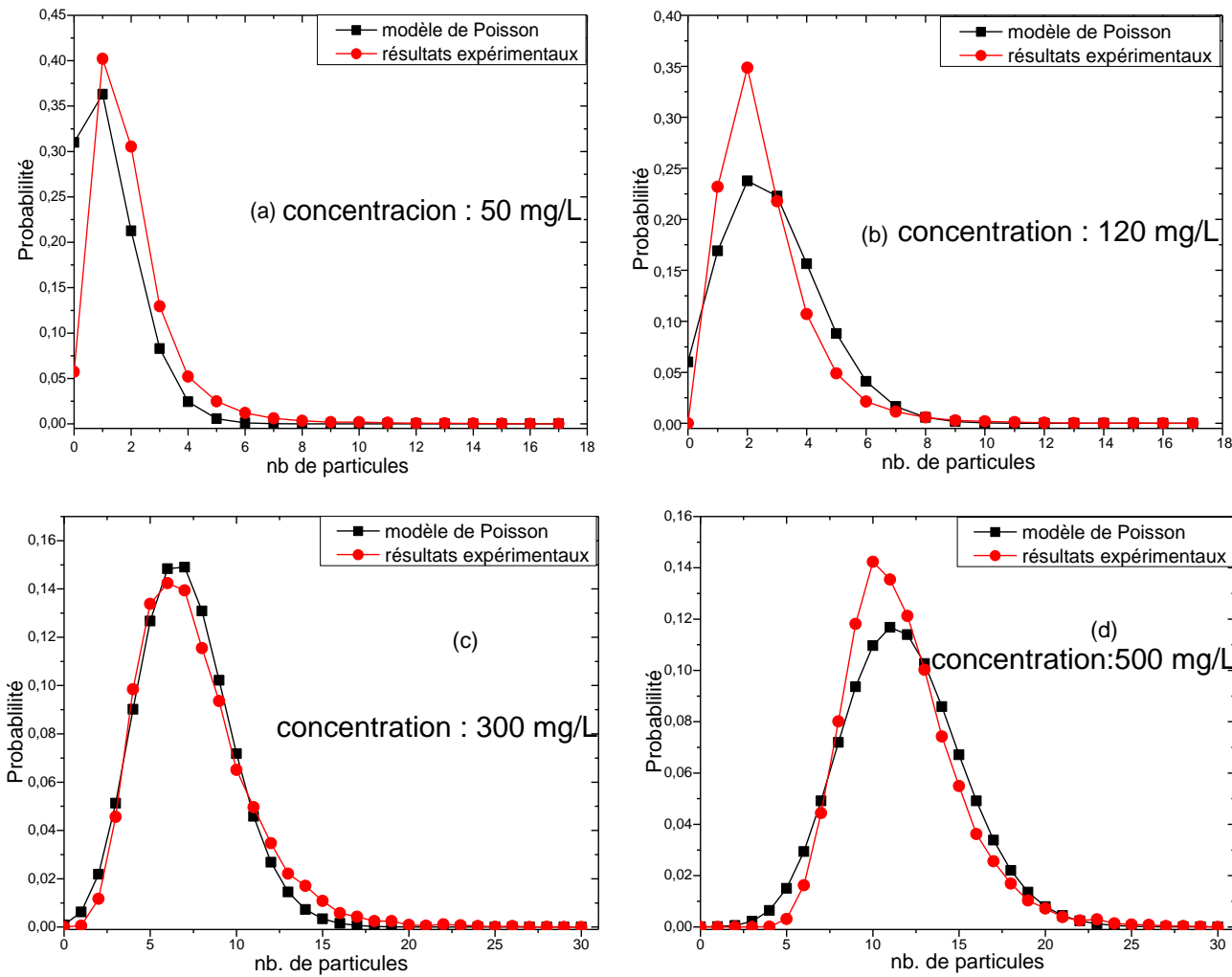


Figure III-1-11 : Comparaison des probabilités théoriques et la probabilité expérimentale du nombre de particules pour des suspensions de particules d' Al_2O_3 de diamètre nominal de $2\ \mu\text{m}$ à différentes concentrations en Al total.

Il apparaît un bon accord entre les probabilités de présence obtenues par le modèle et les résultats expérimentaux. Cela signifie que nous pouvons expliquer la dispersion d'intensité observée dans le cas des particules d' Al_2O_3 .

En conséquence, pour les grosses particules, nous pouvons constater que le nombre de « bons tirs » est très faible. Par exemple, à partir du Tableau III-1-6, on déduit que pour les particules de diamètre nominal de 87 μm , avec 10.000 tirs laser, il apparaît seulement 1,4 « bon tirs ». Par contre il ne semble pas exister de compensation du faible nombre de « bons tirs » par la plus grande quantité d'aluminium dans le plasma.

Suite à nos résultats, nous estimons que seule l'hypothèse d'ablation partielle des particules permet d'expliquer la diminution de la valeur de la pente de la droite d'étalonnage pour les particules.

Nous avons donc essayé de mesurer la proportion d' Al_2O_3 ablatée sur une particule. Pour cela, nous avons mesuré la profondeur ablatée par tir laser sur une plaque d'alumine dont la surface a été préalablement polie pour disposer d'une surface la moins rugueuse possible. La profondeur des cratères a été mesurée pour différents nombre de tirs laser réalisés au même endroit (5, 50, 100, 250 et 500 tirs). L'observation des sites ablatés a été réalisée avec un microscope électronique à balayage (JEOL6100) (Figure III-1-12).

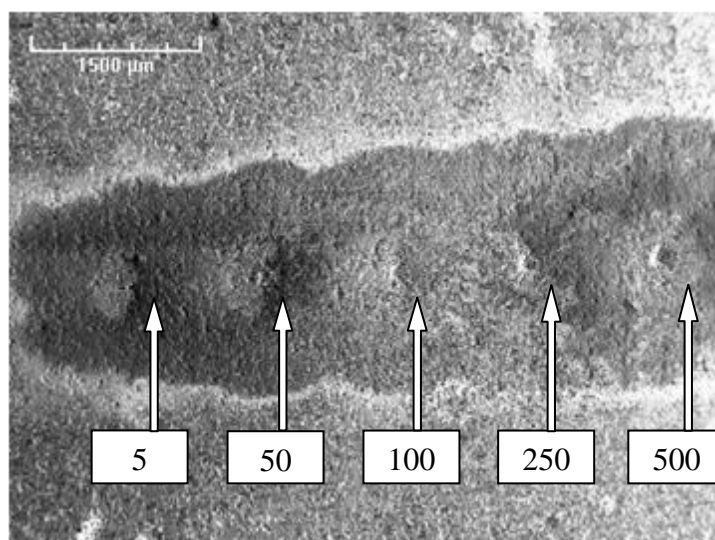


Figure III-1-12 : Photographies des zones ablatées sur une plaque d' Al_2O_3 par microscopie électronique à balayage après 5, 50, 100, 250, 500 tirs laser accumulés.

Les cratères commencent à être visibles à partir de 100 tirs cumulés. La profondeur des cratères est mesurée avec un profilomètre (Mahr, PGK 20). Les observations permettent d'estimer une valeur de la profondeur ablatée de 500 nm/tir.

En complément, il est possible d'estimer la proportion de la particule ablatée en supposant un modèle simplifié où les particules sont parfaitement sphériques et dont seule la partie supérieure est ablatée (Figure III-1-13). Un paramètre de profondeur « h » est ajusté pour obtenir un rapport entre le volume ablaté et le volume total. Pour une valeur de « h » de 860 nm/tir nous obtenons un bon accord entre la baisse de la pente de régression (Tableau III-1-1) et la masse relative non ablatée (Tableau III-1-7). Cette valeur, est de l'ordre de grandeur de la profondeur ablatée par tir sur l'alumine (500 nm/tir). Cette bonne relation est un argument supplémentaire pour dire que la forte diminution de la pente de régression avec l'augmentation de la taille des particules est due à l'ablation partielle des particules.

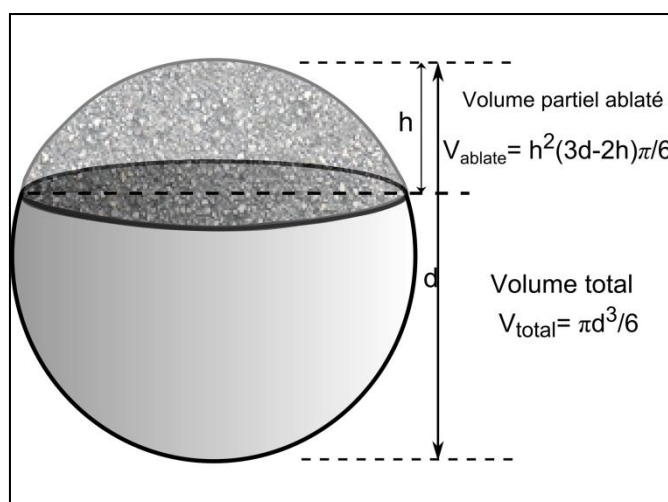


Figure III-1-13 : Schéma de l'ablation partielle des particules.

Tableau III-1-7 : Volume d'ablation partiel comparé à l'atténuation des rapports des pentes de régression des suspensions de particules d' Al_2O_3

Diamètre des particules (μm)	Rapport de volume (%)	Rapport de pentes (%)
0 (Al dissous)	1	1
2	0,3974	0,39
12	0,0147	0,015
30	0,0024	0,0030
87	0,0003	0,00035

Ces résultats montrent qu'il existe une erreur analytique dans le cas où les particules sphériques présentent un diamètre plus grand que la profondeur de l'ablation, soit environ 860 nm. Ce problème ne devrait pas exister pour les particules d' Al_2O_3 de diamètre inférieur ce qui permet de déterminer un seuil à partir duquel cet effet apparaisse. Pour les particules d' Al_2O_3 , ce seuil est de 860 nm. Cette observation peut sans doute être généralisée à toutes les particules et seule la valeur du seuil sera différente.

Ce résultat a forcément des conséquences sur les possibilités d'analyses quantitatives par LIBS de liquides industrielles et hétérogènes. En effet, si l'élément à analyser se présente sous forme de particules sphériques de taille supérieures à un seuil, l'analyse sous-estimera alors la mesure.

Il convient également de s'interroger sur l'apparition d'effets lors de la mesure de la concentration d'un élément dissous ou en suspension alors que le liquide est chargé de particules ne contenant pas l'élément dosé. Cette question s'apparente à étudier les effets de matrices en fonction de la charge de l'eau.

III-2 -Effet de matrice

La charge de l'eau en éléments autres que ceux qui sont dosés peut se présenter sous forme dissoute ou particulaire et induire une influence sur les intensités des raies mesurées communément appelé « effet de matrice » et ainsi modifier la valeur des concentrations mesurées. Le but de ce chapitre est de mettre en évidence cet effet et de proposer des méthodes correctives.

La diversité des éléments dissous ou particuliers dans les eaux naturelles est immense. Elle intègre des éléments organiques et minéraux naturels ou d'origine anthropique et des particules de nature très diversifiée comme des bactéries, des algues ou des minéraux.

Pour notre étude, nous avons choisi de travailler avec une solution d'un acide humique et des suspensions de bentonite et d' Al_2O_3 .

Les acides humiques et la bentonite sont rencontrés dans les eaux naturelles et le choix de l' Al_2O_3 pour son éventuelle interférence dans la mesure de l'Al dissous.

Nous nous sommes placés dans des conditions de concentrations qui se rencontrent dans la nature avec 0,1 % massique d'acides humiques ou de bentonite dans des solutions multi-élémentaires à différentes concentrations.

III-2-1 Étude de l'effet de matrice

Une gamme d'étalonnage d'une solution multi-élémentaire (Cu, Cr, Pb, Al) a été mesurée ainsi qu'après ajout des trois charges choisies : Acide humique, bentonite, particules d' Al_2O_3 .

Nous avons utilisé les conditions d'expériences décrites dans le chapitre II. Les résultats obtenus pour le cas du cuivre à $\lambda=327,395$ nm sont présentés sur la figure III-2-1.

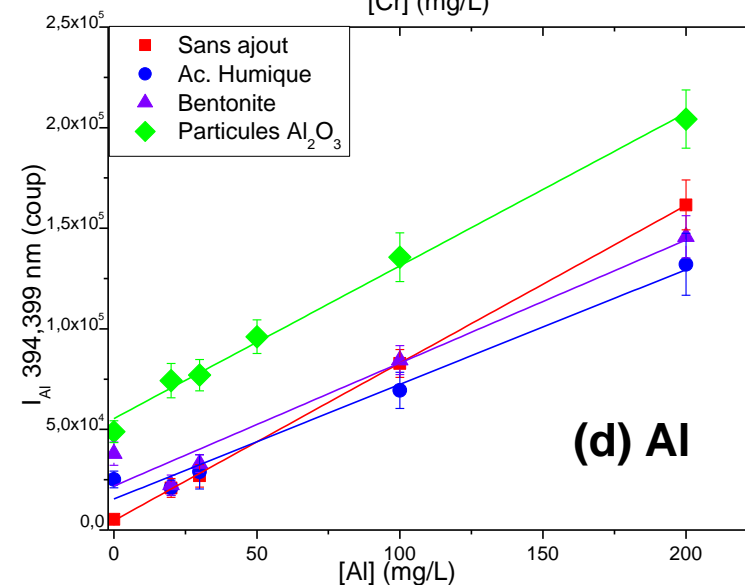
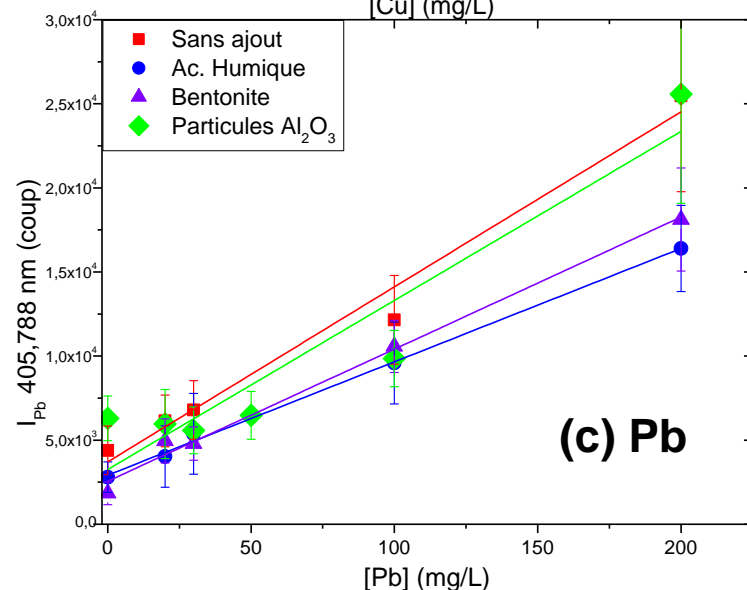
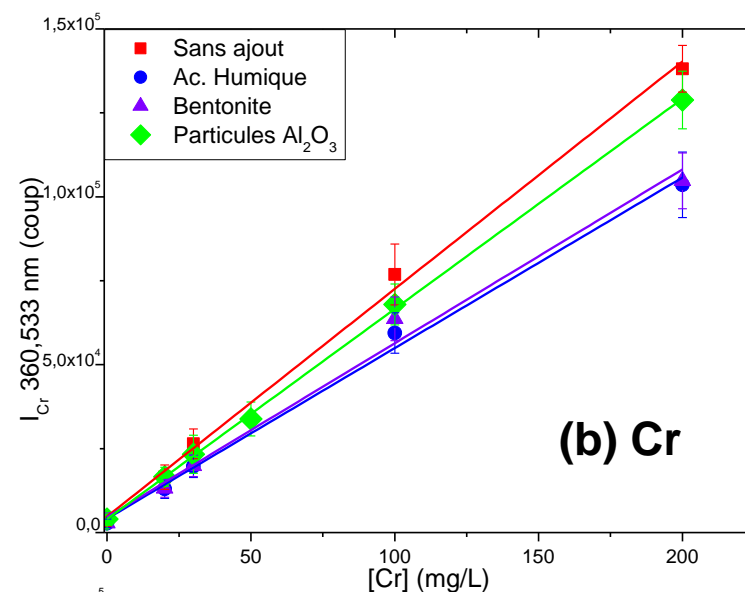
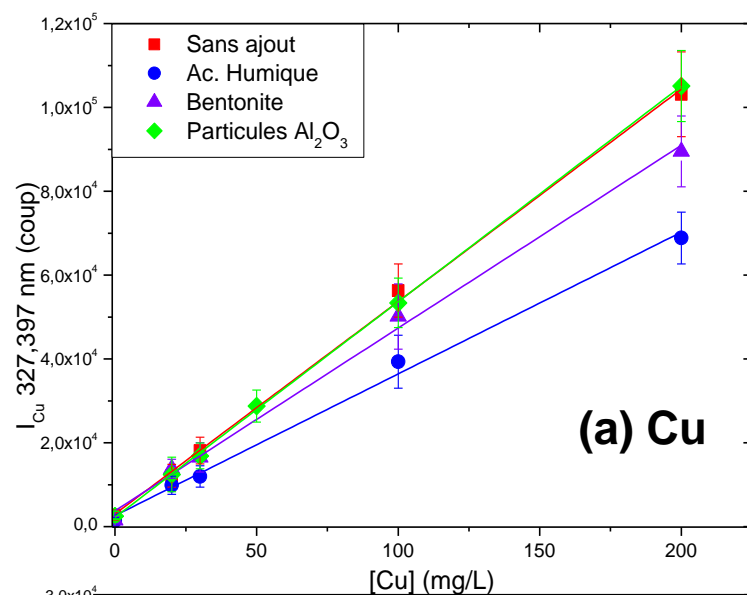


Figure III-2-1 : Comparaison des intensités des signaux en fonction des concentrations croissantes de métaux en solution ($\text{Cu } \lambda=327,395 \text{ nm}$; $\text{Cr } \lambda=360,541 \text{ nm}$; $\text{Pb } \lambda=405,781 \text{ nm}$; $\text{Al } \lambda=394,401 \text{ nm}$) avec et sans ajout d'acide humique (0,1 % massique), de bentonite (0,1 % massique) et de particules d' Al_2O_3 de $2\mu\text{m}$ de diamètre nominal (0,02 % massique)

Chaque point correspond à la moyenne de 25 répliques. Dans le cas de l'ajout de particules d'alumine, un décalage du signal (offset) s'ajoute à celui provenant de l'aluminium dissous dans l'eau ($\text{Pente}_{\text{Al dissous}} = 783$ $\text{Pente}_{\text{Al ajout Al}_2\text{O}_3} = 801$). Les incertitudes affichées sont égales à trois fois l'écart-type. Cette valeur est une estimation de l'incertitude sur la moyenne en supposant une distribution normale pour les différentes répliques. Les pentes et leurs incertitudes (Δ) déterminées par la méthode des hyperboles de confiance (Mermet, 2008, 2010) sont indiquées dans le tableau III-2-1.

Tableau III-2-1 : Pentes des régressions et incertitudes pour les gammes de concentrations des solutions de Cu, Cr, Pb et Al avec et sans ajout d'acide humique (0,1 % massique), de bentonite (0,1 % massique) et de particules d'Al₂O₃ de 2 µm de diamètre (0,02 % massique).

	Cu		Cr		Pb		Al	
	Pente (cps/mg/L)	Δ (cps/mg/L)	Pente (cps/mg/L)	Δ (cps/mg/L)	Pente (cps/mg/L)	Δ (cps/mg/L)	Pente (cps/mg/L)	Δ (cps/mg/L)
Sans ajout	506	35	677	62	104	26	783	17
Acides humiques	338	40	508	60	67	6	570	141
Bentonite	436	46	518	95	79	13	612	239
Particule Al ₂ O ₃	514	10	626	18	101	46	801	62

Les valeurs des pentes obtenues pour les dosages de Cr et de Pb sont légèrement abaissées après ajout de bentonite et d'acide humique mais à la limite de la significativité. Un écart plus important entre les pentes est observé pour le cas du cuivre. L'ajout de particules d'Al₂O₃ de 2 µm de diamètre nominal n'induit pas d'effet de matrice significatif.

Les rapports des pentes sont présentés dans le tableau III-2-2. Si nous comparons ces rapports après ajout d'acide humique, de bentonite et de particules d'Al₂O₃, nous observons une similitude dans le cas du Cr et du Pb. Pour les autres éléments, ce rapport est un peu plus variable. Pour le Cu, il apparaît un écart plus important qui montre un fort effet de matrice. Pour l'Al, l'ajout de particules d'Al₂O₃ mène à une valeur de pente relative proche de 1.

Tableau III-2-2 : Rapport des pentes des régressions obtenues pour les gammes de concentration des solutions de Cu, Cr, Pb et Al avec ajout d'acide humique, de bentonite et de particules d'Al₂O₃.

	Cu	Cr	Pb	Al
Sans ajout	1	1	1	1
Avec acide humique	0,67	0,75	0,64	0,73
Avec bentonite	0,86	0,76	0,76	0,78
Avec part. Al ₂ O ₃	1,02	0,93	0,97	1,02
Écart type	0,16	0,12	0,17	0,15

Nous n'avons pas trouvé de lien de cause à effet entre la variation de pente et l'augmentation de l'absorbance dû à l'ajout d'acides humiques (A=2,17) ou de bentonite (A=1,33). Ils sembleraient toutefois que plus l'absorbance du liquide est forte plus le signal est faible. Nous n'avons pas d'explication mais il est possible que des pertes d'énergie ou une dilution de l'énergie par diffusion sur les particules aille vers une diminution du signal. Il se peut aussi que lorsque le milieu devient plus absorbant la quantité de matière "ablatée" diminue.

III-2-2 Normalisations en vue de corriger l'effet de matrice

Nous avons mis en évidence des effets de matrice pour nos différents cas d'études. Il reste à savoir s'il est possible d'établir une méthode de normalisation qui permette de corriger ces effets et donc de doser correctement les analytes avec des droites d'étalonnages obtenues sur une seule et même matrice.

Nous proposons une tentative de normalisation des signaux par rapport à celui d'un étalon interne présent dans l'eau. Les éléments Oxygène (O) et Hydrogène (H) pourraient être des candidats si leurs concentrations pouvaient être considérées comme constantes dans l'eau pendant notre étude, par rapport aux métaux dosés à différentes concentrations.

Toutefois, le plasma généré lors du tir sur le flux d'eau s'étend dans la couche d'air environnant la surface du liquide. Il peut alors se produire une incorporation des composants de l'air au sein du plasma faussant ainsi la mesure de référence.

Si l'hydrogène, présent en très faible proportion dans l'air est un bon candidat, il est probable que l'oxygène ne puisse être utilisé ce qui a toutefois été vérifié.

La détection des raies d'émission de l'O et de l'H sont disponibles dans les spectres respectivement à $\lambda=777,194$ nm et $\lambda=486,132$ nm (H_{β}). La raie H_{α} ($\lambda=656,27$ nm) n'est pas accessible sur notre spectromètre (Figure III-2-2).

Toutes les intensités de raie ont été intégrées sur trois pixels sauf pour la raie H_{β} qui a été intégrée sur 100 pixels correspondant à sa largeur à mi-hauteur car elle est très élargie par effet Stark correspondant à un élargissement du profil de la raie par le champ électrique local au sein du plasma (El Sherbini *et al.*, 2006)

Dans un premier temps les tentatives de correction de signal ont été réalisées sur le paramètre cuivre qui présentait des écarts de pente les plus élevés dans les essais d'effets de matrice réalisés précédemment.

La figure III-2-3 montre les intensités des signaux du Cu obtenues pour les points de la gamme d'étalonnage en solution sans et avec ajout d'acide humique, de bentonite et de particule d'alumine, dans les conditions suivantes : (a) sans normalisation, normalisées, respectivement par (b) le signal de la raie H_{β} (c) celui de la raie de l'oxygène et (d) de l'azote.

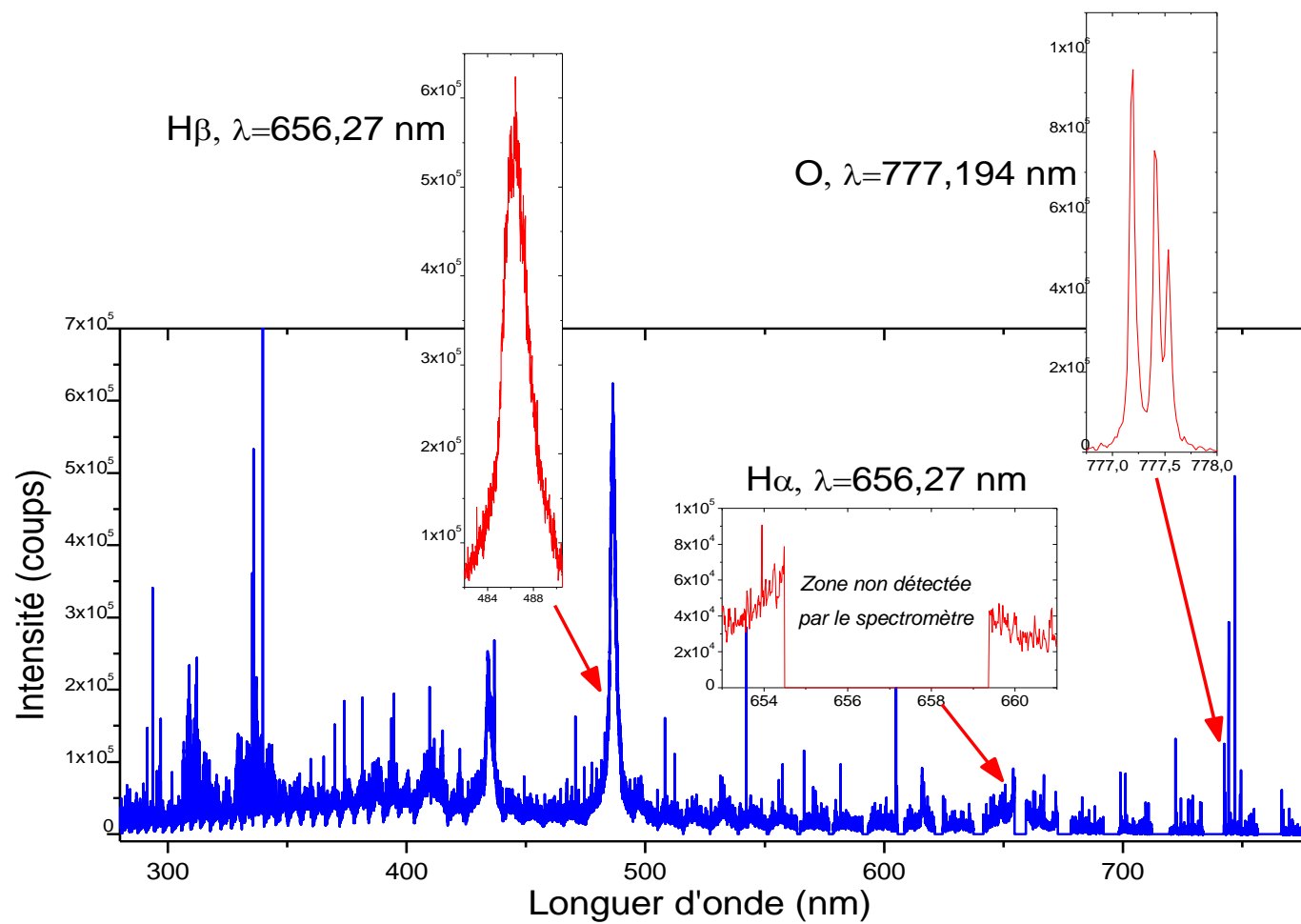


Figure III-2-2 : Spectre LIBS caractéristique de l'eau

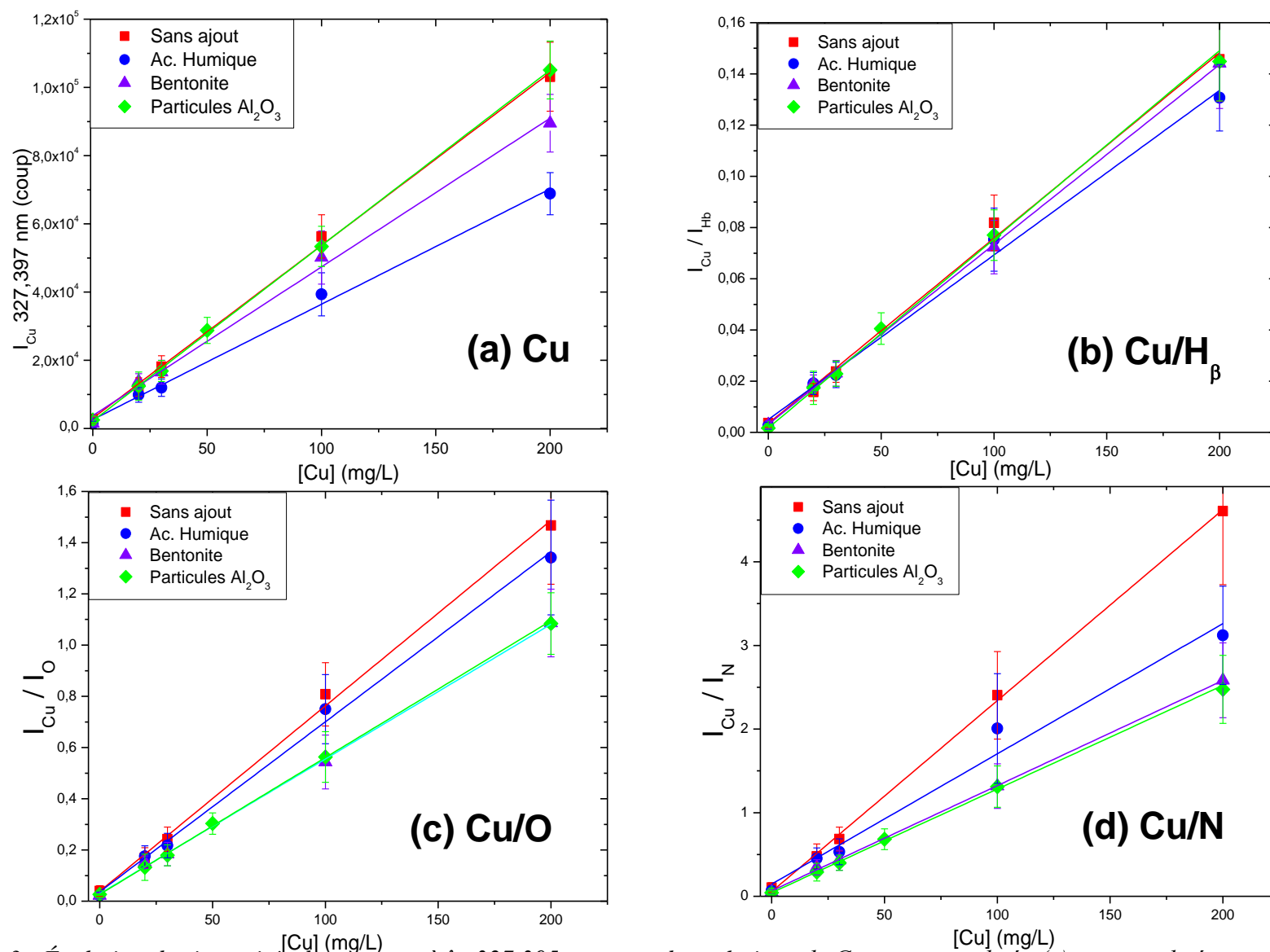


Figure III-2-3 : Évolution des intensités des signaux à $\lambda=327,395$ nm pour des solutions de Cu non normalisées (a) et normalisées par l'intensité des signaux H_β (b), O (c) et N (d) dans des eaux avec et sans ajouts d'acide humique, de bentonite et de particules d'alumine.

Nous identifions principalement que l'écart de pentes s'est considérablement réduit dans le cas d'une normalisation par la raie H_{β} (Tableau III-2-3).

Le tableau III-2-3 présente les rapports des pentes des droites d'étalonnages par rapport au cas « sans charge ». Ces résultats nous permettent d'affirmer que la normalisation des signaux par ceux de la raie H_{β} diminue fortement l'écart de pentes des droites d'étalonnages pour les différentes matrices, et donc que l'effet de matrice peut être corrigé de cette façon.

Tableau III-2-3 Rapports de pentes des droites d'étalonnages pour les signaux normalisés par rapport au cas « sans charge ».

Cu	Sans normalisation	Normalisée par le signal de la raie H_{β}	Normalisée par le signal de l'O (777,194 nm)	Normalisée par le signal de N (746,831 nm)
Sans charge	1	1	1	1
Avec acide humique	0,67	0,89	0,92	0,68
Avec bentonite	0,86	0,97	0,73	0,55
Avec part. Al_2O_3	1,02	0,99	0,73	0,53
Écart-type	0,16	0,05	0,13	0,22

Par contre, comme envisagé, nous confirmons que la normalisation par le signal de l'O n'est pas applicable car il est issu à la fois de l'oxygène de l'eau (60 %) et de celui de la couche d'air entourant le liquide (40 %). Ces proportions ont été calculées lorsque nous avons comparé les valeurs de l'intensité des signaux de l'oxygène en employant successivement de l'azote (sans oxygène) ou de l'air comme gaz de gainage (§ II-5-1).

Une manière de conforter cette hypothèse de l'influence de l'air est de suivre l'effet d'une normalisation par la raie de l'azote (N) qui se trouve principalement dans l'air et en moindre quantité dans l'eau. Les résultats présentés sur la figure III-2-3 confirment qu'aucune correction de l'effet de matrice n'est perceptible par cette normalisation.

En conséquence, nous choisissons de normaliser nos mesures avec le signal de la raie H_{β} et avons vérifié cette application à d'autres métaux : Cr, Pb et Al. Les résultats de cette normalisation sont présentés sur la figure III-2-5 et dans le tableau III-2-4.

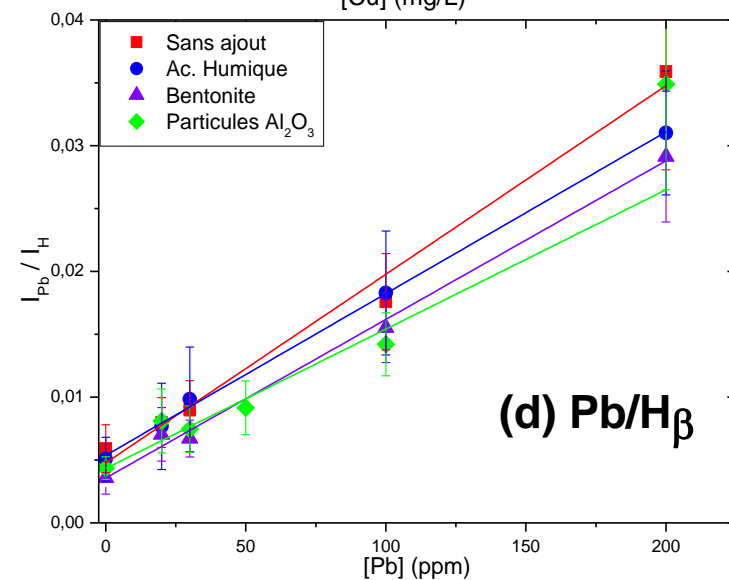
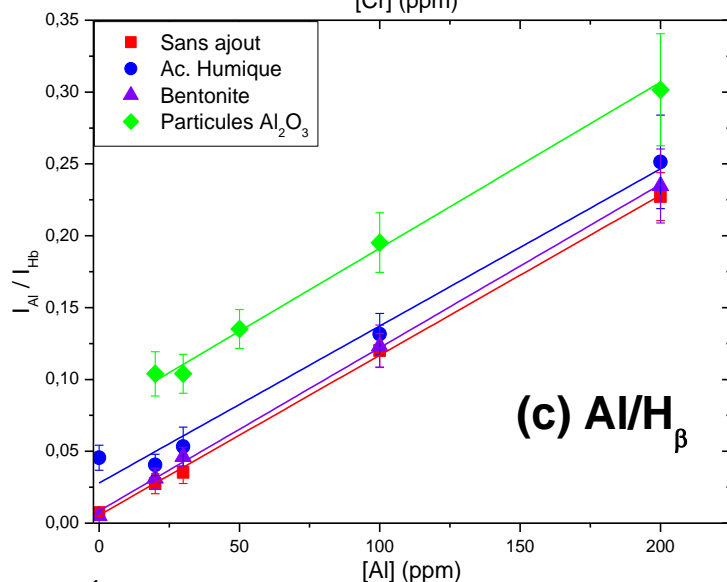
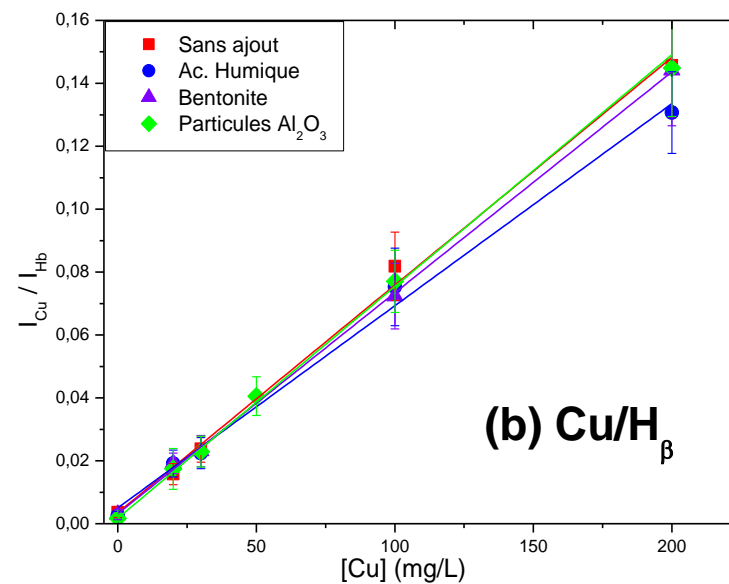
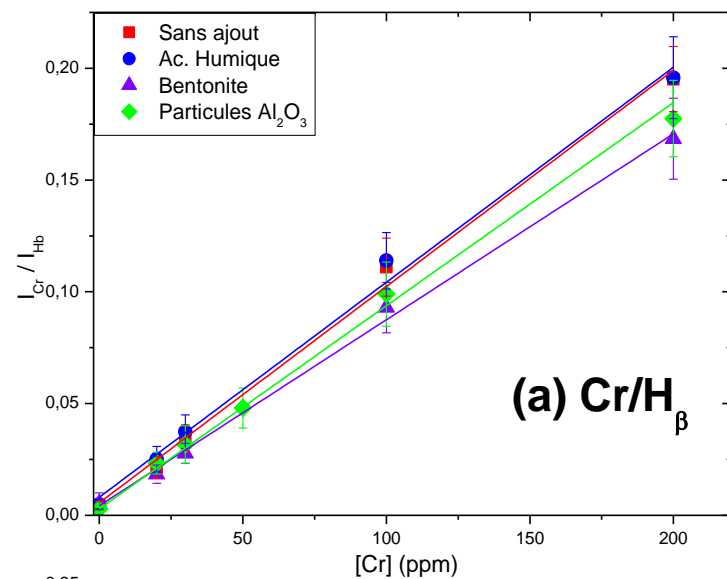


Figure III-2-4 Évolution des intensités des signaux pour des solutions de Cu, Cr, Al, Pb normalisés par l'intensité des signaux H_β dans des eaux avec et sans ajouts d'acide humique, de bentonite et de particules d'alumine.

Tableau III-2-4 : Rapports de pentes normalisés par l'intensité du signal de la raie H_{β} (Cu/H_{β} , Cr/H_{β} , Pb/H_{β} , Al/H_{β}) pour chaque élément et dans des eaux avec et sans ajouts d'acide humique, de bentonite et de particules d'alumine.

	Cu/H_{β}	Cr/H_{β}	Pb/H_{β}	Al/H_{β}
Sans charge	1	1	1	1
Acides humiques	0,89	0,99	0,86	0,98
Bentonite	0,97	0,86	0,84	1,03
Particule Al_2O_3	1,02	0,94	0,84	1,04
Écart type	0,06	0,06	0,08	0,03

Tableau III-2-5 : Comparaison des écarts type des rapports de pentes des gammes de calibration pour les différents éléments sans et avec normalisation des signaux par l'intensité du signal de la raie H_{β} .

Écart type sur les rapports de pente	Cu	Cr	Pb	Al
Sans normalisation	0,161	0,122	0,170	0,15
Après normalisation	0,06	0,06	0,08	0,03

Nous constatons que pour l'ensemble des éléments analysés, la normalisation de l'intensité des raies d'intérêts par la raie H_{β} permet de réduire l'écart entre les pentes.

Bilan:

Un effet de matrice a été observé pour les différentes charges de l'eau étudiées. Il est possible de corriger en partie la conséquence de l'effet de matrice sur l'intensité des raies en les normalisant par l'intensité de la raie H_{β} qui constitue un « facteur de correction interne » permettant de corriger non seulement les effets de matrice dans l'échantillon mais également les dérives de mesure liées à l'instrumentation (opacification d'un hublot, fluctuation de l'énergie du laser...).

Les spectrophotomètres à utiliser sur le terrain, doivent disposer d'une mesure de l'intensité de la raie H_{β} .

Conclusion - Perspectives

Le travail effectué a permis d'étudier les potentialités de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) pour l'analyse des métaux dissous ou en suspensions dans les eaux.

Un protocole d'optimisation du système a été réalisé pour l'analyse des éléments Al, Cu, Cr, Pb. En se basant sur la variation du rapport S/B (signal/bruit) des raies d'émission les plus intenses, non interférées et non auto-absorbées, nous avons optimisé les conditions opératoires en fixant un retard optimal entre le tir laser et l'acquisition du signal de 1 μ s et une porte de mesure de 2 μ s. Nous montrons qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un gaz de gainage autour du jet de liquide analysé.

Concernant l'effet sur le signal d'un analyte particulier :

L'application a permis de constater un effet important lié à la taille des particules lors de l'analyse de suspensions d' Al_2O_3 . Les résultats montrent que, malgré la bonne corrélation entre la concentration en aluminium total et l'intensité du signal, les pentes des droites d'étalonnages diminuent lorsque le diamètre nominal des particules augmente. Pour comprendre ce phénomène nous avons proposé trois hypothèses et démontré les conclusions suivantes :

L'hypothèse d'une hétérogénéité des particules en suspension dans le jet de liquide a été levée par des mesures en ICP-AES.

L'hypothèse d'un phénomène d'auto-absorption du signal, bien que valable, est apparue comme négligeable car les différences sont non significatives.

L'hypothèse d'une ablation partielle des particules est donc celle que nous considérons comme la plus justifiée. Les diamètres des particules sont supérieurs à celui de la cible d'ablation du laser. Une étude statistique menée sur 10 000 spectres correspondant chacun à un seul tir a permis de déterminer le nombre de particules par volume d'ablation. En

supposant un modèle simplifié de particules parfaitement sphériques, nous avons estimé la proportion ablatée de la particule. Les résultats montrent un bon accord entre le volume estimé ablaté et la baisse de la pente de régression.

Concernant les interférences liées à des matrices organiques et minérales :

Les expériences menées avec un acide humique et de la bentonite dans des solutions multi-élémentaires à différentes concentrations ont permis de montrer des effets de matrices, principalement lors de l'analyse du Cr et du Pb.

Concernant l'ajout de particules, nous observons que les particules d' Al_2O_3 de 2 μm de diamètre nominal n'induisent pas d'effet de matrice significatif.

Pour corriger les effets de matrice, nous montrons qu'une normalisation du signal par celui de l'hydrogène (H_β , 486,132 nm) est la seule efficace car les normalisations avec les signaux de l'oxygène et l'azote ne permettent pas d'obtenir un bon résultat.

Notre étude sur les effets des tailles des particules et les procédures de correction du signal proposées, ayant été menée uniquement sur de l'alumine, l'extrapolation des conclusions nécessite de répéter les expérimentations sur d'autres composés métalliques ou organiques. En effet, la profondeur d'ablation est liée aux caractéristiques physicochimiques du matériau.

Il serait important de poursuivre l'étude en analysant la qualité du signal pour des suspensions de particules de distribution de tailles poly-dispersées.

Une amélioration de la limite de détection est envisageable avec un système LIBS-LIF qui permet une détection amplifiée grâce au signal de fluorescence.

Nos résultats montrent que la technologie LIBS appliquée à l'analyse des métaux dans les eaux, si elle est très intéressante pour son application sur le terrain pour la mesure des métaux dissous, ne peut pas encore être considérée comme une technique d'analyse quantitative lorsque l'analyte se trouve partiellement ou totalement sous forme particulaire en suspension.

Références

- AFNOR (2008). Norme FD –T90-523-1 Qualité de l'eau – *Guide de prélèvements pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 1 : prélèvement d'eau superficielle*
- Aguilera, J. A., Aragón, C., Peñalba, F. (1998). Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science*, 127-129, 309 – 314.
- Aguilera, J. A., Aragón, C. (2008). Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part II: Effect of the focusing distance and the pulse energy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(7), 793–799.
- Ahuja, S., (2008). *Arsenic Contamination of Groundwater: Mechanism, Analysis, and Remediation*. Wiley-Blackwell (an imprint of John Wiley & Sons Ltd). ISBN: 0470144475
- Ahuja, S., (2009). *Handbook of Water Purity and Quality* (1st ed.). Academic Press Inc. ISBN: 978-0-12-374192
- Álvarez-Trujillo, L. A., Ferrero, A., Laserna, J. J., (2008). Preliminary studies on stand-off laser induced breakdown spectroscopy detection of aerosols. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(6), 885–888.
- Anderson, R. B., Morris, R. V., Clegg, S. M., Bell III, J. F., Wiens, R. C., Humphries, S. D., Mertzman, S. A., *et al.* (2011). The influence of multivariate analysis methods and target grain size on the accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy. *Icarus*, 215(2), 608–627.
- André, N., (1995). Étude de plasmas produits par laser à pression atmosphérique en vue de l'analyse élémentaire dans les solides. Thèse de l'Univ. Paris Sud XI.
- Anisimov, S. I., Khokhlov, V. A. (1995). *Instabilities in Laser-matter interaction*. CRC Press. ISBN : 9780849386602.
- Aragon, C., Aguilera, J. A., (1997). Two-Dimensional Spatial Distribution of the Time-Integrated Emission from Laser-Produced Plasmas in Air at Atmospheric Pressure. *Applied Spectroscopy*, 51(11), 1632–1638.

- Aragón, C., Aguilera, J. A. (2008). Spatial and temporal scaling and common apparent excitation temperature of laser-induced plasmas generated at constant irradiance with different pulse energies. *Journal of Applied Physics*, 103(1), 013310–9.
- Aragón, C., Aguilera, J. A., Peñalba, F., (1999). Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser. *Applied Spectroscopy*, 53, 1259–1267.
- Arca, G., Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., Tognoni, E., (1997). Trace Element Analysis in Water by the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique. *Applied Spectroscopy*, 51, 1102–1105.
- Archontaki, H. A., Crouch, S. R., (1988). Evaluation of an Isolated Droplet Sample Introduction System for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 42, 741–746.
- Ayrault, S. (2011). *Transfert d'éléments en trace dans l'environnement*. Thèse de HDR. Université ParisSud 11.
- Bakeev, K. A., (Ed.). (2010). *Process Analytical Technology: Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries*, 2nd Ed. ISBN : 9780470689592.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd Revised edition.). John Wiley and Sons. ISBN : 0471043729
- Barthélemy, O., Margot, J., Laville, S., Vidal, F., Chaker, M., Le Droff, B., Johnston, T. W., Sabsabi M., (2005). Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of a Laser-Produced Aluminum Plasma. *Applied Spectroscopy*, 59, 529–536.
- Baudelet M., (2008). *Propriétés physico-chimiques du plasma induit par laser en régimes nanoseconde et femtoseconde : applications analytiques aux bactéries et aux produits agro-alimentaires*. Thèse de l'Univ. Claude Bernard, Lyon.
- Bauer, H. E., Leis, F., Niemax, K., (1998). Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(13), 1815–1825.
- Bäuerle, D. (2011). *Laser Processing and Chemistry* (4thed.). Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K. ISBN : 3642176127.

- Bendicho, C., Lavilla, I., Pena-Pereira, F., Romero, V. (2012). Green chemistry in analytical atomic spectrometry: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(11), 1831-1857.
- Berman, L. M., Wolf, P. J., (1998). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Liquids: Aqueous Solutions of Nickel and Chlorinated Hydrocarbons. *Applied Spectroscopy*, 52, 438–443.
- Bogaerts, A., Chen, Z., Gijbels, R., Vertes, A., (2003). Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling ? *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(11), 1867–1893.
- Bogaerts, A., Chen, Z., Bleiner, D. (2006). Laser ablation of copper in different background gases: comparative study by numerical modeling and experiments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(4), 384–395.
- Bouhnik-Le Coz, M., Petijean, P., Serrat, E. (2001). *Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS*. Imp. Univ. Rennes: Géosciences-Rennes. ISBN : 2-914375-01-8
- Bounouira H., (2007). *Étude des Qualités Chimiques et Géochimiques du Bassin versant du Bouregreg*. Thèse de l'Univ. IBN TOFAIL
- Bosch Ojeda, C., Sánchez Rojas, F., (2009). Process Analytical Chemistry: Applications of Ultraviolet/Visible Spectrometry in Environmental Analysis: An Overview. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44(3), 245–265.
- Botté, S.E., Hugo Freije, R., Marcovecchio, J.E., (2007). *Dissolved heavy metal (Cd, Pb, Cr, Ni) concentrations in surface water and porewater from bahía Blanca Estuary Tidal Flats*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 79, 415-421.
- Bradl, H., (2005). *Heavy Metals In The Environment* (Vol. 6). Academic Press Inc. ISBN: 9780120883813.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd Revised edition.). John Wiley and Sons. ISBN: 0471043729.
- Brech F., Cross L., (1962). *Optical microemission stimulated by a ruby laser*. Applied Spectroscopy, 16, 59-61

- Brygo F., Semerok, A., Weulersse J-M., Thro P-Y., Oltra R. (2006). *Laser ablation of a turbid medium: Modeling and experimental results*. Journal of Applied Physics, 100(3), 033106-033106-5
- Brouard, D., Gravel, J.-F. Y., Viger, M. L., Boudreau, D., (2007). Use of sol-gels as solid matrixes for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12), 1361–1369.
- Brown, R. J. C., Milton, M. J. T. (2005). Analytical techniques for trace element analysis: an overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 266–274.
- Bruland, K. W., Rue, E. L., Donat, J. R., Skrabal, S. A., Moffett, J. W. (2000). Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Analytica Chimica Acta*, 405(1–2), 99–113.
- Butler, O. T., Cairns, W. R. L., Cook, J. M., Davidson, C. M. (2012). Atomic spectrometry update. Environmental analysis - 2012. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2), 187–221.
- Capitelli, M., Casavola, A., Colonna, G., De Giacomo, A., (2004). Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(3), 271–289.
- Carranza, J. E., Hahn, D. W., (2002). Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(4), 779–790.
- Carvalho, G. G. A. de, Nunes, L. C., Souza, P. F. de, Krug, F. J., Alegre, T. C., Santos D. Jr, (2010). Evaluation of laser induced breakdown spectrometry for the determination of macro and micronutrients in pharmaceutical tablets. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(6), 803–809.
- CE (1998). Communauté Européenne, Directive relative à la qualité de l’eau de consommation humaine JOCE 98/83/CE
- Cekic S.D., Filik H., Apak R., (2004). Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. *Analytica Chimica Acta* 505: 15–24.
- Chaléard, C., Mauchien, P., Andre, N., Uebbing, J., Lacour, J. L., Geertsen, C., (1997). Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation

Optical Emission Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(2), 183–188.

Charfi, B., Harith, M. A., (2002). Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(7), 1141–1153.

Chen, Z., Li, H., Liu, M., Li, R., (2008a). Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(1), 64–68.

Chen, Z., Li, H., Zhao, F., Li, R., (2008b). Ultra-sensitive trace metal analysis of water by laser-induced breakdown spectroscopy after electrical-deposition of the analytes on an aluminium surface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(6), 871–875.

Ciosek, P., Wróblewski, W. (2011). Potentiometric Electronic Tongues for Foodstuff and Biosample Recognition—An Overview. *Sensors*, 11(12), 4688–4701.

Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., Tognoni, E., (1999). New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 53, 960–964

Clair, G., L'Hermite, D. (2011). 1D modelling of nanosecond laser ablation of copper samples in argon at P=1 atm with a wavelength of 532 nm. *Journal of Applied Physics*, 110(8), 083307

Conesa, S., Palanco, S., Laserna, J. J., (2004). Acoustic and optical emission during laser-induced plasma formation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(9), 1395–1401.

Cousin, A., Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Fabre, C., Sautter, V., Wiens, R. C., *et al.* (2011). Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(11–12), 805–814.

Cowan, R. D., Dieke, G. H., (1948). Self-Absorption of Spectrum Lines. *Reviews of Modern Physics*, 20(2), 418–455.

Cremers, D. A., Radziemski, L. J., (1983). Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55(8), 1252–1256.

Cremers, D. A., Radziemski, L. J., Loree, T. R., (1984). Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark. *Applied Spectroscopy*, 38, 721–729.

- Cremers, D. A., Radziemski, L. J., (2006) *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 0470092998.
- Dean, J. R., (2003). *Methods for Environmental Trace Analysis*. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 0470844213.
- Dean, J. R., (2005). *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 0470093498
- Debras-Guédon J., Liodec N., (1963). The use of a ruby laser as an excitation source in emission spectroscopy. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 257, 3336-3339
- Detalle, V., Sabsabi, M., St-Onge, L., Hamel, A., Héon, R. (2003). Influence of Er:YAG and Nd:YAG Wavelengths on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements Under Air or Helium Atmosphere. *Applied Optics*, 42(30), 5971–5977.
- Díaz Pace, D. M., D'Angelo, C. A., Bertuccelli, D., Bertuccelli, G., (2006). Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(8), 929–933.
- Directive 98/83/CE – Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine
- Directive 2000/60/CE – Établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- El Sherbini, A. M., El Sherbini, T. M., Hegazy, H., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Pardini, L., Salvetti, A., Tognoni, E., (2005). Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(12), 1573–1579.
- El Sherbini, A. M., Hegazy, H., El Sherbini, T. M. (2006). Measurement of electron density utilizing the H[alpha]-line from laser produced plasma in air. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(5), 532–539.
- Espenscheid, W. F., Kerker, M., Matijević, E., (1964). Logarithmic Distribution Functions for Colloidal Particles1a. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(11), 3093–3097.
- Esenaliev, R. O., Karabutov, A. A., Podymova, N. B., Letokhov, V. S., (1994). Laser ablation of aqueous solutions with spatially homogeneous and heterogeneous absorption. *Applied Physics B Laser and Optics*, 59(1), 73–81.

- Espada Bellido, E. (2010). *Diseño y optimización de nuevos sistemas de análisis de metales pesados en aguas mediante voltamperometría de redisolución adsortiva y sensores ópticos*. Tesis de Doctorado Universidad de Cadiz.
- Essien, M., Radziemski, L. J., Sneddon, J., (1988). Detection of cadmium, lead and zinc in aerosols by laser-induced breakdown spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3(7), 985.
- Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., Moissette, A. (1999). Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(6), 913–922.
- Fang, X., Ahmad S.R., (2007). Sample Presentation Considerations in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Aqueous Solution. *Applied Spectroscopy*, 61, 1021–1024.
- Feldman, D. L., (2007) Water Policy for sustainable Development, *The Johns Hopkins University Press*, ISBN: 978-0-8018-8588-4
- Fernández-Turiel J. L., ; López Soler, Ángel; Llorens, J. F.; Querol, Xavier; Aceñolaza, Pablo G.; Durand, F.; López, J. P.; Medina, María E.; Rossi, J. N.; Toselli, A. J.; Saavedra A.J., (1995), *Environmental monitoring using surface water, river sediments, and vegetation: A case study in the Famatina Range, La Rioja, NW Argentina*, DIGITAL.CSIC
- Ferreira D., (2009). *Caractérisation de la biodisponibilité de cuivre dans les écosystèmes aquatiques, par échantillonnage passif, bio-indication et modélisation*, Thèse de l'Univ. Paul Cézanne, Aix-Marseille.
- Fianko, J.R., Osa, S., Adomako, D., adotey, D.K., Serfor-Armah, Y., (2007). Assessment of heavy metal pollution of the Iture Estuary in the central region of Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment.*, 131, 467-473
- Fichet, P., Toussaint, A., Wagner, J.-F., (1999). Laser-induced breakdown spectroscopy: A tool for analysis of different types of liquids. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69(7), S591–S592.
- Fichet, Pascal, Menut, D., Brennetot, R., Vors, E., Rivoallan, A., (2003). Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Complex Solids, Liquids, and Powders with an Echelle Spectrometer. *Applied Optics*, 42(30), 6029–6035.
- Fornarini, L., Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., Spizzicchino, V., (2005). Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and

experimental approach. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7-8), 1186–1201.

Fornarini, L., Fantoni, R., Colao, F., Santagata, A., Teghil, R., Elhassan, A., Harith, M. A. (2009). Theoretical Modeling of Laser Ablation of Quaternary Bronze Alloys: Case Studies Comparing Femtosecond and Nanosecond LIBS Experimental Data. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(52), 14364–14374.

Fujimoto, T., McWhirter, R. W. P., (1990). Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. *Physical Review A*, 42(11), 6588–6601.

Gaft, M., Nagli, L., Fasaki, I., Kompitsas, M., Wilsch, G. (2009). Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line sulfur analyses of minerals in ambient conditions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(10), 1098–1104.

Garnier, C. (2004). *Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles*. Thèse Université Toulon Sud-Var

Golovlyov, V. V., Letokhov, V. S., (1993). Laser ablation of absorbing liquids. *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry*, 57(6), 417–423.

Gornushkin, S. I., Gornushkin, I. B., Anzano, J. M., Smith, B. W., Winefordner, J. D., (2002). Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples. *Applied Spectroscopy*, 56, 433–436.

Green, R. L., Mowery, M. D., Good, J. A., Higgins, J. P., Arrivo, S. M., McColough, K., Mateos, A., *et al.* (2005). Comparison of Near-Infrared and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Determination of Magnesium Stearate in Pharmaceutical Powders and Solid Dosage Forms. *Applied Spectroscopy*, 59, 340–347.

Griem, H. R., (1997). *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press. ISBN: 0521455049

Guedron S., (2008). *Impact de l'exploitation minière en Guyane française sur les flux de mercure vers les écosystèmes aquatiques*. Thèse Univ. Joseph Fourier – Grenoble I

Guenault, A. M., (2007). *Statistical Physics* (2nd Revised ed.). Springer-Verlag New York Inc. ISBN-13: 978-0412579202

- Guirado, S., Fortes, F. J., Lazic, V., Laserna, J. J. (2012). Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 74–75, 137–143.
- Günzler, H., Williams, A. (Eds.). (2008). *Handbook of Analytical Techniques*. Wiley –VCH. ISBN: 978-3-527618323
- Gurevich, E. L., Hergenröder, R. (2007). Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives. *Applied Spectroscopy*, 61, 233A–242A.
- Hahn, D. W., Flower, W. L., Hencken, K. R., (1997). Discrete Particle Detection and Metal Emissions Monitoring Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 51, 1836–1844.
- Hahn, D. W., Omenetto, N. (2010). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and PlasmaParticle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*, 64(12), 335A–366A.
- Haider C. (2004). *Electrodes en potentiométrie*. Monograh-Metrohm. 8.015.5012– 2004 –10
- Haisch, C., Liermann, J., Panne, U., Niessner, R., (1997). Characterization of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Analytica Chimica Acta*, 346(1), 23–35.
- Harris, D. C. (2006). *Harris' Quantitative Chemical Analysis* (7th Revised ed.). W.H.Freeman & Co Ltd. ISBN-10: 1-4292-1815-0
- Hawari, A. H., Mulligan, C. N., (2006). Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, 97(4), 692–700.
- Hejazi, L., Mohammadi, D. E., Yamini, Y., Brereton, R. G., (2004). Solid-phase extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression. *Talanta*, 62(1), 183–189.
- Hiddemann, L., Uebbing, J., Ciocan, A., Dessenne, O., Niemax, K., (1993). Simultaneous multi-element analysis of solid samples by laser ablation--microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 283(1), 152–159.
- Hirata, S., Honda, K., Shikino, O., Maekawa, N., Aihara, M., (2000). Determination of chromium(III) and total chromium in seawater by on-line column preconcentration

- inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 1089–1099.
- Ho, W. F., Ng, C. W., Cheung, N. H., (1997). Spectrochemical Analysis of Liquids Using Laser-Induced Plasma Emissions: Effects of Laser Wavelength. *Applied Spectroscopy*, 51, 87–91.
- Hou, X., Jones, B. T. (2000). Field instrumentation in atomic spectroscopy. *Microchemical Journal*, 66(1–3), 115–145.
- Huang, J.S., Ke, C.B., Huang, L.S., Lin, K.C., (2002). The correlation between ion production and emission intensity in the laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(1), 35–48.
- Huang, J.S., Ke, C.B., Lin, K.C., (2004). Matrix effect on emission/current correlated analysis in laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(3), 321–326.
- Ibach H., Lüth H. (2009), Solid state physics, 4^e edition, Ed. Springer, ISBN 978-3-540-93803-3
- Ichimaru S., (1973). Basic Principles of Plasmas Physics: A Statistical Approach, ISBN: 978-0805387537
- Ismaël, A. (2011). *Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)* Thèse de l'Univ Bordeaux 1.
- Ito, Y., Ueki, O., Nakamura, S., (1995). Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 299(3), 401–405.
- IUPAC (1997), International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium on Analytical Nomenclature, www.iupac.org/publications/analytical_compendium/
- Iyer A., Mody K., Jha B., (2005). Biosorption of heavy metals by a marine bacterium. *Marine Pollution Bulletin* 50: 340–343.
- Järup L., (2003). Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, 68: 167-182
- Jimenez M.S., Velarte R., Castillo J.R., (2002). Performance of different pre-concentration columns used in sequential injection analysis and inductively coupled plasma–mass spectrometry for multielemental determination in seawater. *Spectrochimica Acta Part B* 57: 391–402.

- Karimzadeh, R., Anvari, J., Mansour, N. (2009). Nanosecond pulsed laser ablation of silicon in liquids. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 94(4), 949–955.
- Khumalo, T. L. (2006). *Characterization of the natural organic matter in industrial cooling water*. Thèse de l'Univ. de Johannesburg.
- Knopp, R., Scherbaum, F., Kim, J., (1996). Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 355(1), 16–20.
- Kondo, H., Hamada, N., Wagatsuma, K. (2009). Determination of phosphorus in steel by the combined technique of laser induced breakdown spectrometry with laser induced fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(9), 884–890.
- Korunchikov, A. I., Yankovskii, A. A., (1966). Some aspects of the plasma uptake and spectrum excitation produced by laser radiation. *Journal of Applied Spectroscopy*, 5(5), 429–434.
- Kremling K., Andreae M. O., Brüggemann L., Van den Berg C.M.G., Prange A., Schirmacher M., Koroleff E., Kus J., (2007) *Methods of Seawater Analysis*, Third Edition, Ed. Wiley.
- Kumar, A., Yueh, F. Y., Miller, T., Singh, J. P., (2003a). Detection of Trace Elements in Liquids by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with a Meinhard Nebulizer. *Applied Optics*, 42(30), 6040–6046.
- Kumar, A., Yueh, F. Y., Singh, J. P., (2003b). Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Liquid Jets of Different Thicknesses. *Applied Optics*, 42(30), 6047–6051.
- Kuwako, A., Uchida, Y., Maeda, K., (2003). Supersensitive Detection of Sodium in Water with Use of Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Optics*, 42(30), 6052–6056.
- Lambropoulos, P. (1976). Topics on Multiphoton Processes in Atoms. In D. R. Bates, B. Bederson (Eds.), *Advances in Atomic and Molecular Physics* (Vol. Volume 12, pp. 87–164). Academic Press.
- Lanza, N. L., Clegg, S. M., Wiens, R. C., McInroy, R. E., Newsom, H. E., & Deans, M. D. (2012). Examining natural rock varnish and weathering rinds with laser-induced breakdown spectroscopy for application to ChemCam on Mars. *Applied Optics*, 51(7), B74–B82.

- Lau, S. K., Cheung, N. H. (2009). Minimally Destructive and Multi-Element Analysis of Steel Alloys by Argon Fluoride Laser-Induced Plume Emissions. *Applied Spectroscopy*, 63, 835–838.
- Liu Y., Chang X., Wang S., Guo Y., Din B., Meng S., (2004). Solid-phase extraction and pre-concentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. *Analytica Chimica Acta* 519: 173–179.
- Locatelli, C., Torsi, G. (2001). Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 509(1), 80–89.
- Louis, Y. (2008). *Mise au point d'une systématique de caractérisation des interactions Matière Organique Naturelle Dissoute (MOND) – Contaminants métalliques*. Thèse Université du Sud Toulon-Var.
- Maiman T.H., (1960a). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* 187, 493–494.
- Maiman T.H., (1960b). Optical and microwave-optical experiments in ruby. *Phys. Rev. Lett.* 4, 564–566.
- Mao, X. L., Shannon, M. A., Fernandez, A. J., Russo, R. E., (1995). Temperature and Emission Spatial Profiles of Laser-Induced Plasmas during Ablation Using Time-Integrated Emission Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 49, 1054–1062.
- Martin-Lagardette J-L, (2009). *Vademecum de l'eau*, Editions Johanet ISBN : 9782900086827
- Martin M. (2011). *Caracterización y fotoquímica de sustancias húmicas*. Thèse de doctorat. U. de la Plata. Argentine
- Martinez-Barrachina S., del Valle M., (2006). Use of a solid-phase extraction disk module in a FI system for the automated pre-concentration and determination of surfactants using potentiometric detection. *Microchemical Journal* 83: 48–54, 2006.
- Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Deming, S. N., Michotte, Y., Kaufman, L. (1988). *Chemometrics: A Textbook* (Vol. 2). Elsevier Science. ISBN: 0444426604.
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., (2006). Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Science of the Total Environment*, 370, 133-146

- Mentasti, E., Dlask V., (1985). Simultaneous kinetic determination of zinc, magnesium, copper and nickel by ligand substitution reaction, *Analyst*, 110, 1451-1455
- Mermet, J.-M., (2008). Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept? *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(2), 166–182.
- Mermet, J.-M. (2010). Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(7), 509–523.
- Mester, Z., Sturgeon, R., (2003). *Sample Preparation for Trace Analysis*. Comprehensive Analytical Chemistry (Vol. 41). ISBN: 9780444511010
- Miziolek, A. W., Palleschi, V., Schechter, I., (2006). *Laser Induced Breakdown Spectroscopy - Cambridge University Press*. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN: 9780521852746
- Mosier-Boss, P. A., Lieberman, S. H., Theriault, G. A., (2002). Field Demonstrations of a Direct Push FO-LIBS Metal Sensor. *Environmental Science & Technology*, 36(18), 3968–3976.
- Mosier-Boss, P. A., Lieberman, S. H., (2005). Detection of Lead Derived from Automotive Scrap Residue Using a Direct Push Fiber-Optic Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Metal Sensor. *Applied Spectroscopy*, 59, 1445–1456.
- Muller, F. L. L., Gulín, S. B., Kalvøy, Å. (2001). Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea. *Marine Chemistry*, 76(4), 233–251.
- Murray R. W., Jay Miller D., Krye K. A., (2000). Analysis of major and trace elements in rocks, sediments and interstitial waters by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry ICP-AES, *ODP Technical Note 29*
- Naja G., Volesky B., (2006). Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 281: 194–201.
- Nakamura, S., Ito, Y., Sone, K., Hiraga, H., Kaneko, K., (1996). Determination of an Iron Suspension in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Two Sequential Laser Pulses. *Analytical Chemistry*, 68(17), 2981–2986.
- Namiesnik, J., & Szefer, P. (Eds.). (2009). *Analytical Measurements in Aquatic Environments*. Intl Water Assn. ISBN : 1843393069.

- NF EN ISO 5667-1 (Mars 2007) Qualité de l'eau – Échantillonnage partie -1 lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage: T90-511-1.
- Ng, K. C., Ayala, N. L., Simeonsson, J. B., Winefordner, J. D., (1992). Laser-induced plasma atomic emission spectrometry in liquid aerosols. *Analytica Chimica Acta*, 269(1), 123–128.
- Ng, C. W., Ho, W. F., Cheung, N. H., (1997). Spectrochemical Analysis of Liquids Using Laser-Induced Plasma Emissions: Effects of Laser Wavelength on Plasma Properties. *Applied Spectroscopy*, 51, 976–983.
- Nina Chambe, M., (2008) *Evaluacion de métodos químicos y biogénico para el tratamiento de drenaje ácido de mina a escala de laboratorio, Caso Mina Cerra de Pasco*, Tesis de maestría – UNMSM – Peru.
- NIST, National Institute of Standards and Technology (2012). *NIST Atomic Spectra Database – NIST Standard Reference Database 78*. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- Noack J., Vogel A. (1999) *Laser-Induced Plasma Formation in Water at Nanosecond to Femtosecond Time Scales: Calculation of Thresholds, Absorption Coefficients, and Energy Density*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 35(8), 1156-1167
- Noll, R. (2012). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (1th ed.). Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K. ISBN : 3642206670
- Nollet, L. M. L., Gelder, L. S. P. D., (2007). *Handbook of Water Analysis* (2nd Revised ed.). CRC Press Inc. ISBN : 9781420006315
- Nouvellon C., Chaléard C., Lacour J.L., Mauchien P., (1999). Stoichiometry study of laser produced plasma by optical emission spectroscopy, *Applied Surface Science*, 138, 306-310.
- NPDES, (2012). National Pollutant Discharge Elimination System. <http://cfpub.epa.gov/npdes/>
- Nyga, R., Neu, W., (1993). Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of samples in liquids. *Optics Letters*, 18(9), 747–749.
- Nürnberg H.W., (1984). Trace analytical procedures with modern voltammetric determination methods for the investigation and monitoring of ecotoxic heavy metals in natural waters and atmospheric precipitates. *Science of the Total Environment* 37: 9–34.
- OMS (2011). Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. (www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/) ISBN 9789241548151

- OMS/UNICEF (2012) *Joint Monitoring Program for Water Supply and Sanitation, Progress on drinking Water and Sanitation: 2012 update*. ISBN: 978-924-1503297. www.wssinfo.org/fileadmin/user_upload/resources/JMP-report-2012-en.pdf.
- Oraevsky, A. A., Da Silva, L. B., Rubenchik, A. M., Feit, M. D., Glinsky, M. E., Perry, M. D., Mammini, B. M., Small, S., Stuart, B. C., (1996). Plasma mediated ablation of biological tissues with nanosecond-to-femtosecond laser pulses: relative role of linear and nonlinear absorption. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2(4), 801–809.
- Palanco, S., Alises, A., Cunat, J., Baena, J., Laserna, J. J. (2003). Development of a portable laser-induced plasma spectrometer with fully-automated operation and quantitative analysis capabilities. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(8), 933–938.
- Palanco, S., Laserna, J. (2004). Remote sensing instrument for solid samples based on open-path atomic emission spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, 75(6), 2068.
- Pandhija, S., Rai, N., Rai, A., Thakur, S. (2010). Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 98(1), 231–241.
- Panne, U., Clara, M., Haisch, C., Niessner, R., (1998a). Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II. Process analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(14), 1969–1981.
- Panne, U., Haisch, C., Clara, M., Niessner, R., (1998b). Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(14), 1957–1968.
- Panne, U., Gornushkin, I., Müller, M. (2007). LIBS as analytical method – Facts, Bilan des rapports de pentes pour chaque élément normalisé par la raie H_{β} (Cu/H_{β} , Cr/H_{β} , Pb/H_{β} , Al/H_{β}) dans différents matrices and illusions. *Fourth Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. EMSLIBS 2007*, France.
- Parriger, C., Lewis, J.W.L., (1993), Measurements of Sodium Chloride Concentrations in Water Droplets Using Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Applied Physics Communications* 12, 163-175.
- Patnaik, P. (2010). *Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes, Second Edition* (2nd ed.). CRC Press. ISBN: 1420065815.

- Pearman, W., Scaffidi, J., Angel, S. M., (2003). Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Bulk Aqueous Solution with an Orthogonal Beam Geometry. *Applied Optics*, 42(30), 6085–6093.
- Perkin Elmer, (2000). *An Overview of Atomic Spectroscopy: AA, GFAA, ICP, ICP-MS. The guide to techniques and applications of atomic spectroscopy*, Brochures, D-6005
- Peru (2009), *Politica y Estrategia Nacional de Recursos Hidricos*. Autoridad nacional del Agua,
- Piccolo, A., (2002). The Supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*. 75, 57–134.
- Pichahchy, A. E., Cremers, D. A., Ferris, M. J., (1997). Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52(1), 25–39.
- Pižeta, I., Omanović, D., Branica, M. (1999). The influence of data treatment on the interpretation of experimental results in voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 401(1–2), 163–172.
- Phillips, D.J.H., Richardson, B.J., Murray, A.P., Fabris, J.G., (1992). Trace metals, Organochlorines and hydrocarbons in Port Phillip Bay, Victoria: a historical review. *Marine Pollution Bulletin*, 25, 200-217.
- PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement), (2012a). *Analysis of formalization approaches in the artisanal and small-scale gold mining sector based on experiences in Ecuador, Mongolia, Peru, Tanzania and Uganda*.
- PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement), (2012b). *Fresh Water for the future – A synopsis of UNEP activities in water*
- PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement), (2012c). *Clearing the Water. A focus in Water Quality Solutions*. Nairobi, UNEP [www.unep.org/ PDF/ Clearing_the_Waters.pdf](http://www.unep.org/PDF/Clearing_the_Waters.pdf).
- Poulain, D. E., Alexander, D. R., (1995). Influences on Concentration Measurements of Liquid Aerosols by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 49, 569–579.
- Power, M., Attrill, M.J., Thomas, R.M., (1999). Heavy metal concentration trends in the Thames Estuary. *Water Research*, 33, 1672-1680.

- Radziemski, L. J. (2002). From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(7), 1109–1113.
- Radziemski, L. J., Cremers, D. A., (1989). *Laser Induced Plasmas and Applications/Physical, Chemical, and Biological Applications*. Marcel Dekker Inc. ISBN: 0824780787.
- Radziemski, L. J., Loree, T. R., Cremers, D. A., Hoffman, N. M. (1983). Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical Chemistry*, 55(8), 1246–1252.
- Rai, A. K., Yueh, F. Y., Singh, J. P., Zhang, H., (2002). High temperature fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for analysis of molten alloy constituents. *Review of Scientific Instruments*, 73(10), 3589–3599.
- Rai, A. K., Yueh, F.-Y., Singh, J. P., (2003a). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Molten Aluminum Alloy. *Applied Optics*, 42(12), 2078–2084.
- Rai, V. N., Rai, A. K., Yueh, F.-Y., Singh, J. P., (2003b). Optical Emission from Laser-Induced Breakdown Plasma of Solid and Liquid Samples in the Presence of a Magnetic Field. *Applied Optics*, 42(12), 2085–2093.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., (2009). *L'analyse de l'eau* (9^e édition.). Dunod. ISBN : 9782100541799.
- Samek, O., Beddows, D. C. S., Kaiser, J., Kukhlevsky, S. V., Liska, M., Telle, H. H., Young, J., (2000). Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples. *Optical Engineering*, 39(8), 2248–2262.
- Santos Jr., D., Nunes, L. C., Trevizan, L. C., Godoi, Q., Leme, F. O., Braga, J. W. B., Krug, F. J. (2009). Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for cadmium determination in soils. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(10), 1073–1078.
- Sallé, B., Lacour, J.-L., Mauchien, P., Fichet, P., Maurice, S., Manhès, G. (2006). Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(3), 301–313.
- Saracoglu S., Soylak M. Elci L., (2003). Separation/preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry. *Talanta* 59: 287–293.
- Siqueira de Lima T., Constante Campos P., Afonso J.C., (2005). Metals recovery from spent hydrotreatment catalysts in a fluoride-bearing medium. *Hydrometallurgy* 80: 211–219.

- Sirven, J.B., (2006). *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)*. Thèse de l'Univ. Sciences et Technologies - Bordeaux I.
- Sirven, J.-B., Salle, B., Mauchien, P., Lacour, J.-L., Maurice, S., Manhes, G. (2007). Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(12), 1471–1480.
- Soylak M., Saracoglu S., Divrikli U. Elci L., (2005). Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples. *Talanta* 66: 1098–1102.
- Stephenson, J. (2009). *Testimony Before the Subcommittee on Commerce, Trade, and Consumer Protection, Committee on Energy and Commerce, House of Representatives: Options for Enhancing the Effectiveness of the Toxic Substances Control Act. US Government Accountability Office*
- Stevenson, F.J., (1994). *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. (2nd Edition) John Wiley and Sons Interscience. ISBN : 978-0-471-59474-1
- Strasunske, K. (2010). *Automatic monitoring systems for trace metals in natural and waste water*. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
- Sutton, R., Sposito, G., (2005). Molecular structure in soil Humics substances ; The new view. *Environmental Science & Technologies*. 39, 9009-9015.
- Thomas, O., Burgess, C. (2007). *UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* (1st ed., Vol. 27). Elsevier Science. ISBN: 0444530924.
- Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M., Cristoforetti, G., (2002). Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(7), 1115–1130.
- USEPA, (2004). National Whole Effluent Toxicity (WET) Implementation Guidance Under the NPDES Program, EPA-HQ-OW-2004-0037.
- USEPA, (2012) National Primary Drinking Water Regulations. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>.
- Vadillo, J. M., García, C. C., Alcántara, J. F., Laserna, J. J. (2005). Thermal-to-plasma transitions and energy thresholds in laser ablated metals monitored by atomic

emission/mass spectrometry coincidence analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7-8), 948–954.

Van den Berg, C.M.G., (1988). The electroanalytical chemistry of seawater. In: J.R. Riley and E. Chester (Eds.), *Chemical Oceanography*, Vol. 9, Academic Press, London.

Vicente Martorell, J.J., (2010) *Biodisponibilidad de metals pesados en dos ecosistemas acuaticos de las costa suratlantica andaluza afectados por contaminación difusa*, Tesis Doctoral Universidad de Cadiz.

Vítková, G., Novotný, K., Prokeš, L., Hrdlička, A., Kaiser, J., Novotný, J., Malina, R., *et al.* (2012). Fast identification of biominerals by means of stand-off laser-induced breakdown spectroscopy using linear discriminant analysis and artificial neural networks. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 73(0), 1–6.

Wachter, J. R., Cremers, D. A., (1987). Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 41, 1042–1048.

Wang, B., Anslyn, E. V. (2011). *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*. Wiley-Blackwell (John Wiley & Sons Ltd). ISBN: 0470592060.

Wei , M., Yanwen, Q., Binghui, Z., Lei, Z., (2008). Heavy metal pollution in Tianjin Bohai Bay, *China Journal of Environmental Sciences*, 20, 814-819.

Wiggins, T. H., Wick, R. V., Rank, D. H., Guenther, A. H., (1966). Laser-Induced Breakdown in Oxygen Gas at High Pressure. *Applied Optics*, 5(1), 166–167.

Wilkinson, K. J., et Lead, J. R. (2007). *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation* (1st Ed.). John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 978-0470024324.

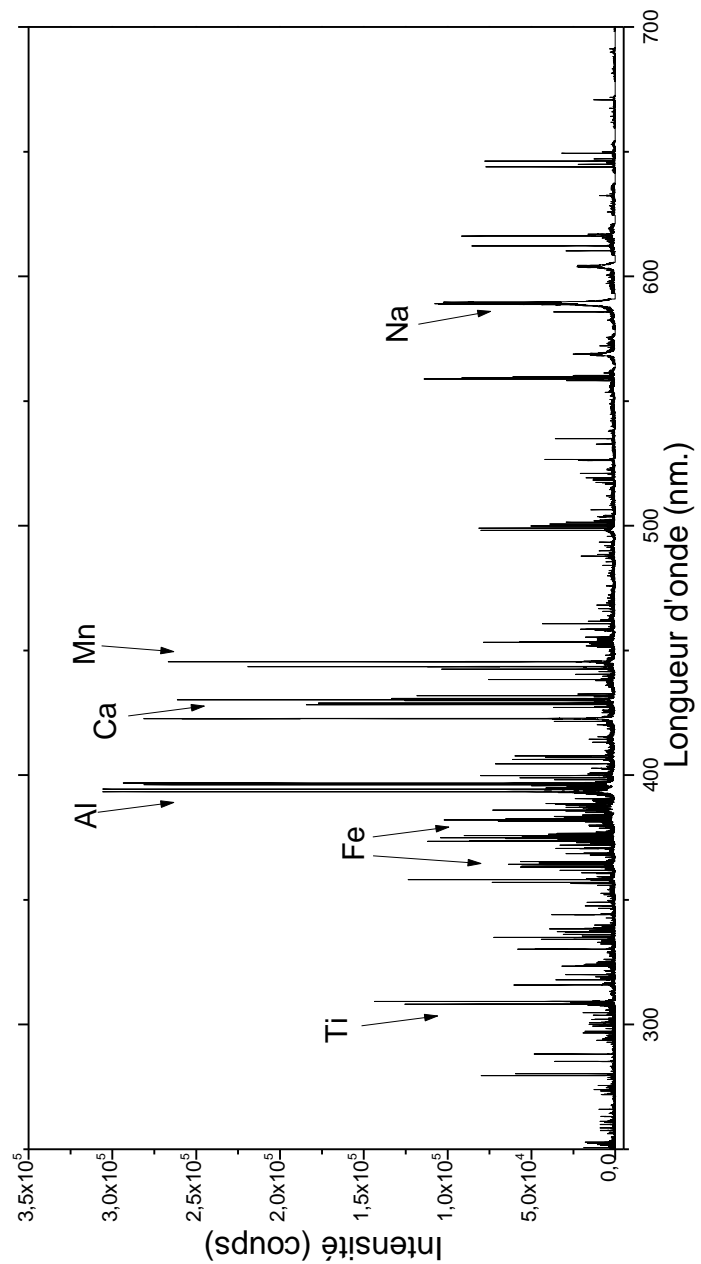
Winefordner, J. D., Gornushkin, I. B., Correll, T., Gibb, E., Smith, B. W., Omenetto, N., (2004). Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9), 1061–1083.

WWAP (World Water Assessment Programme), (2009). *The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World*. Paris: UNESCO, and London: Earthscan, ISBN: 978-9-23104-095-5.

- WWAP (World Water Assessment Programme), (2012). *The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk*, Paris UNESCO. ISBN: 978-9-23104-235-5.
- Xie, X. (2004). *Assessment of an ultramicroelectrode array (UMEA) sensor for the determination of trace concentrations of heavy metals in water*. Dissertation Universitätsverlag Karlsruhe.
- Yanagimachi I., Nashida N., Iwasa K., Suzuki H., (2005). Enhancement of the sensitivity of electrochemical stripping analysis by evaporative concentration using a super-hydrophobics. *Science and Technology of Advanced Materials* 6: 671–677.
- Yavich, A.A., Lee, K., Chen, K., Pape, L., Masten, S.J., (2004). Evaluation of Biodegradability of Natural Organic Matter after Ozonation. *Water Research* 38: 2839-2846.
- Yueh, F., Sharma, R.C., Singh, J.P., Zang, H., Spencer W.A. J., (2002). Evaluation of the Potential of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Trace Element in Liquid. *Air & Waste Manage. Assoc.*, 52, 1307-1315.
- Yun, J.-I., Klenze, R., Kim, J.-I. (2002). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt Simulants. Part II: Analyses of Molten Glass Samples. *Applied Spectroscopy*, 56, 852–858.
- Zel'dovich, Y. B., Raizer, Y. P., (2002). *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Dover Publications. ISBN: 978-0486420028.
- Zouboulis A.I., Loukidou M.X., Matis K.A., (2004). Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry* 39: 909–916.

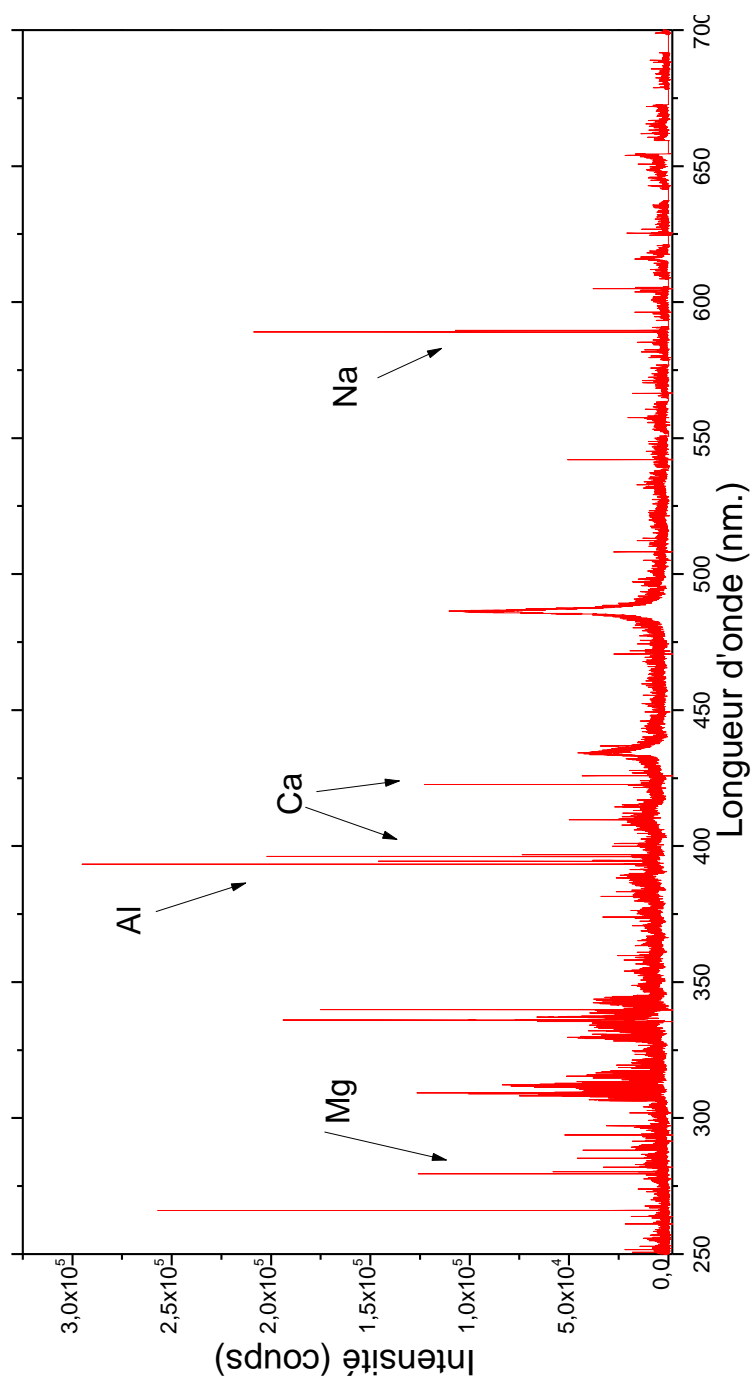
Annexe A.1

Spectre LIBS de l'Acide Humique Sigma-Aldrich Ref H16752.



Annexe A.2

Spectre LIBS de la Bentonite Sigma-Aldrich Ref 285234.



Annexe A.3

Copie de l'article

Effect of particles size on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of alumina suspension in liquids

JC Diaz **Rosado**, D L'hermite, Y **Levi**

2012- Spectrochimica Acta Part B, 74-75, 80-86



Effect of particle size on laser-induced breakdown spectroscopy analysis of alumina suspension in liquids

José Carlos Diaz Rosado^{a,b,c}, Daniel L'hermite^{a,*}, Yves Levi^b

^a CEA, DEN, SEARS, LANIE, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^b Univ. Paris Sud, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Public Health and Environment UMR 8079, 5 rue J.B. Clément, 92296 Chatenay-Malabry, France

^c National University of Engineering, Faculty of Science, P.O. Box 31-139, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Peru

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2011

Accepted 19 June 2012

Available online 26 June 2012

Keywords:

Laser-induced breakdown spectroscopy

LIBS

Particle

Liquid

Analysis

ABSTRACT

The analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was proposed for the detection and the quantification of different elements in water even when the analyte is composed of particles in suspension.

We have studied the effect of particle size on the LIBS signal during liquid analysis. In our study we used different particle sizes (from 2 μm to 90 μm) of Al_2O_3 in suspension in water. The results were compared to the signal obtained in the case of dissolved aluminum.

In the case of particles, a linear correlation between the LIBS signal versus concentration was found but a significant decrease in the slope of the calibration curve was found when the particle size increased. Several hypotheses have been tested and only a partial ablation of the particles might explain this decrease in signal intensity. This effect probably does not occur at smaller particle size. We estimated 860 nm/pulse as ablated thickness from the top of the particle. A statistical analysis over all data obtained allowed us to calculate 100 μm as ablated water column depth.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique is unique in the sense that it does not require sample preparation and is increasingly implemented for the capacity of remote detection and in situ analysis in any phase (solid, liquid or gas). These capacities are undoubted advantages compared to other conventional analytical techniques. It should be noted that the majority of LIBS developments published to date are for solid samples. Less attention has been paid to LIBS analysis of liquids although this technique shows great potential for in-situ analysis of industrial processes or monitoring of water in the environment, particularly for on-line sewage and mine drainage quality monitoring.

First applications were developed for the analysis of dissolved elements in the liquid phase. Cremers et al. [1] reported the detection capability from ionized and neutral atoms and simple dissolved molecules with limits of detection (LOD) at levels above 1 ppm for Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, B, and Al. Regarding the importance of geometry interaction with the laser beam, Fang et al. [2] proved, in the case of calcium analysis, that the temporal characteristics of plasma emissions differ in the two different samples configurations. i) In the case of water bulk, the emission is characterized by two different temporal regimes: principally from the multi-photon-induced breakdown of water molecules and an atomic emission delayed by about

200 ns. ii) In the case of surface water jet, if the emission is characterized by a maximum, almost coinciding with the laser pulse then the LOD are improved. This difference is attributed to two distinct dynamic processes. Ng et al. [3] and Ho et al. [4] performed spectroscopic studies of plasma generated from a stable water jet. They were able to calculate plasma excitation temperature and electron density for a delay time of up to 1 μs by the use of different excitation wavelengths. At the same fluence the signal-to-background ratio was enhanced a thousand-fold compared to that obtained with a wavelength of 197 nm than 532 nm.

In recent years other improvements have been carried out, not only for dissolved elements, but also for suspensions and colloids by using jet liquid laminar flows. Ito et al. [5], added a coaxial flow system which made it possible to change the atmosphere around the plasma. They reported obtaining a good detection of colloidal $\text{FeO}(\text{OH})$ in water when helium gas flowing through the outer nozzle was used to increase the intensity ratio of Fe emission lines to the background emission (S/B ratio). These emission lines were observed at about 3.5 μs after the laser pulse and the LOD for iron was estimated at 0.6 ppm. From the same laboratory, Nakamura et al. [6] reported an improved LOD equal to 16 ppb for Fe using a similar experimental setup but with double-pulse excitation. Haisch et al. [7] decided to opt for a prior separation of the liquid and solid phases by ultra filtration. The filter was analyzed by LIBS by scanning the surface. They concluded that phase separation was preferable in terms of sensitivity for heavy metal colloid analysis. Knopp [8] applied LIBS for the detection of metal ions (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) in aqueous solutions with LOD of the order of ppm. However, for

* Corresponding author.

E-mail address: daniel.lhermite@cea.fr (D. L'hermite).

Er^{3+} the LOD result obtained was not as good as in the dissolved state but they reported that the LOD was 103 times lower when $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ particles were in suspension in water.

Kovalchuk et al. [9] proved that, under their experimental conditions, the mechanism of breakdown in water is initiated by inclusion particles. Samek et al. [10] proved that LIBS is suitable for quantitative analysis of elements such as Al, Cr, Pb, Tc, Cu, and U in liquids at high and moderate concentrations from 10 to 100 ppm. On the other hand, localized concentration gradients can easily be traced using laminar water jet. They proved that for samples of mineral waters, river-water, and seawater samples LIBS is a fast real-time technique for remote analysis.

These interesting results show that LIBS may be a useful tool to analyze heavy metal elements. But what happens when the metal is in a particle state? Hahn et al. [11] demonstrated that LIBS yielded results for real-time and elemental analysis of single particles for aerosols in laboratory experiments. He obtained a sensitivity of the order of ng/m^3 . He provided an elemental quantitative analysis and an individual composition of sub-micrometer to micrometer sized aerosol particles during field monitoring of air quality.

Currently, some data explain how the particles in suspensions influence analytical signals. This technique can be expected to quantify the total amount of atomic species present in liquid phases whatever the physicochemical state of the analyte. Because it is important to distinguish between metallic elements bound on suspended particles and dissolved metal ions, principally in environment related fields, the aim of the present study is to investigate the effects of particle size in suspension on the quantitative analysis with LIBS and to explain possible deviations. For this study, alumina particles (Al_2O_3) were chosen when dissolved aluminum in water is considered as the reference standard.

2. Experimental setup

A commercial LIBS system was used but two different spectrometers were used for the measurement depending on what information was sought.

2.1. LIBS apparatus

The LIBS system used for this study was the MOBILIBS supplied by IVEA-Solution (Orsay, France). It is based on a Nd:YAG laser (QUANTEL BRIO, Quantel, Les Ulis, France) operating at the fourth-harmonic $\lambda = 266\text{ nm}$. The repetition rate was 20 Hz. The energy per pulse was 15 mJ. The pulse duration was 4 ns at Full Width Half Maximum (FWHM). The laser beam was focused on the surface of the liquid over a $50\text{ }\mu\text{m}$ circular spot diameter. Ten millijoules was available on the target. The plasma was generated at the surface of a laminar jet. The jet was obtained with a peristaltic pump drawing the liquid through a glass capillary tube of 1-mm inner diameter in a loop circuit from a 100 ml flask. If necessary the apparatus can be adapted to add a gas stream in a concentric flow around the jet during analysis. The jet cell is described in Fig. 1.

The plasma emission signal was collected in the backward direction of the incident laser by an optical telescopic setup (0.25 magnification) which focuses the light at the entrance of a $550\text{ }\mu\text{m}$ core diameter optical fiber that transmits the light to the spectrometer.

To have a whole spectrum, the first spectrometer used was an Echelle spectrometer ESA-3000 (LLA instruments GmbH, Berlin Germany) with a spectral power resolution of 16,000 and a focal length of 250 mm. It is equipped with an intensified KODAK CCD. A wide spectral range of 200 to 780 nm allows us to select simultaneously the emission lines most suited to our needs. The gain was configured at 2800 (over 4000) to obtain unsaturated spectra. The equipment is driven by AnaLIBS software, supplied by IVEA-solutions (Orsay, France).

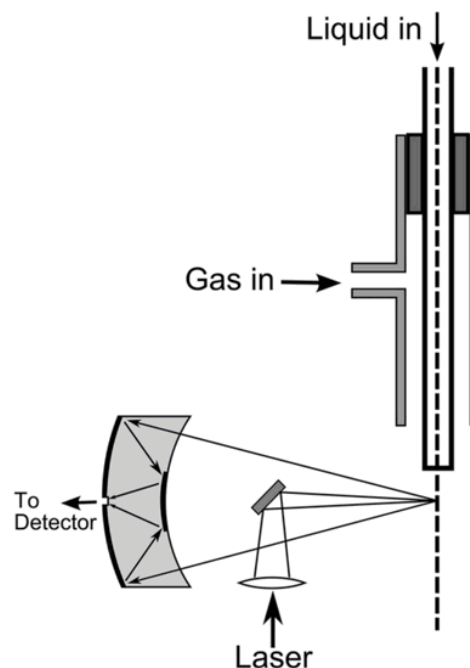


Fig. 1. Schematic jet system.

The second spectrometer was used for shot to shot acquisitions optimized to obtain maximum signal detection. It is composed of a Czerny-Turner monochromator model Acton-SP300i (Princeton Instruments, Trenton, NJ, USA). In our case we used a 2400 grooves/mm grating. The instrument is equipped with an intensified CCD model Istar DH-734 (Andor Inc., Belfast, Ireland). For shot to shot acquisition we used the binning mode. To avoid saturation for certain shots, the gain was set to the value 175 (out of 250 possible). The spectra acquisition and data treatment were carried out using Solis software supplied by Andor Company (Belfast, Ireland).

In both cases, the time-resolved spectroscopy was essential to improve the sensitivity in terms of SNR of the LIBS measurements. Both detectors were synchronized with a combination of a 600 ns time delay and a $4\text{ }\mu\text{s}$ temporal gate corresponding to the best SNR for the 396.1 nm Al atomic line.

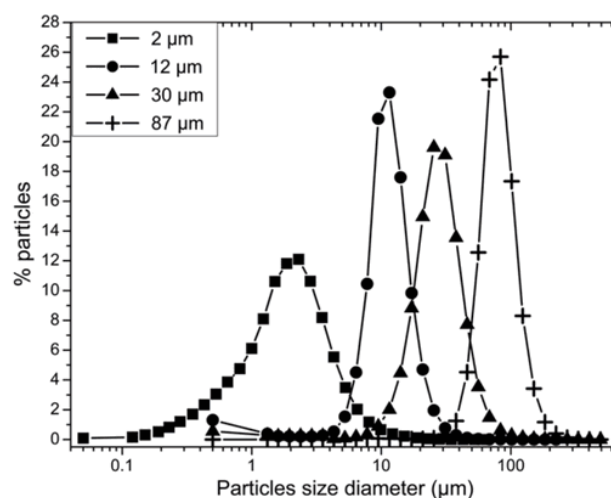


Fig. 2. Particle size diameter distribution for sifted Al_2O_3 powders with mean diameter of $d_{50} = 2, 12, 30, 87\text{ }\mu\text{m}$.

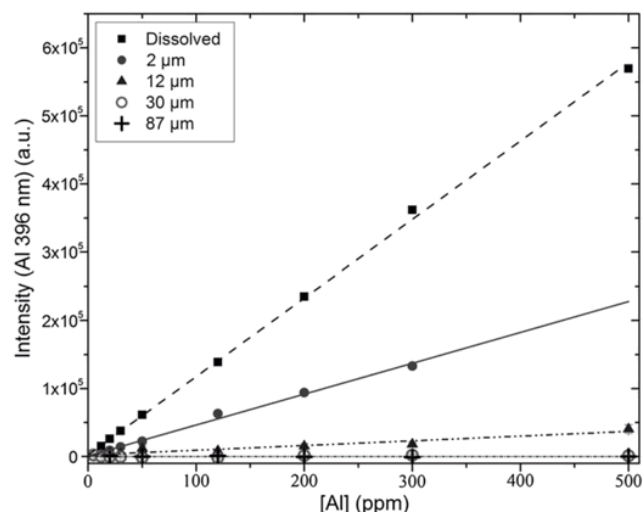


Fig. 3. Signal intensity of Al 396.1 nm line versus aluminum concentration in a solution and in suspensions of different diameter Al_2O_3 particles.

2.2. Sample preparation

The reference solutions of dissolved Al were prepared by successive dilutions of the standard aqueous solution Certiprep (SPEX, Metuchen, NJ, USA) containing 10,000 mg/L of Al in 5% HNO_3 . Eight different concentrations were prepared: 20, 30, 50, 120, 200, 300 and 500 mg/L.

Suspensions of Al_2O_3 particles were prepared from four mono-dispersed calibrated Al_2O_3 powders with the particle sizes sifted as 2, 12, 30 and 87 μm . The distribution of particle diameters was measured by a light scattering Mastersizer (Malvern instruments, Malvern, UK). The results are presented in Fig. 2.

During the acquisition of LIBS spectra, the suspension was continuously stirred to prevent particle sedimentation and to be sure that the sample was homogeneous.

3. Results

3.1. Particle size effect on calibration curve

Atomic emission lines from aluminum were observed at 394.4 nm and 396.1 nm. A standard procedure for spectra acquisition by LIBS was developed with the ESA-3000 Echelle spectrometer with the optimal settings mentioned in Table 2. One spectrum was obtained by the accumulation of 120 laser shots. It was repeated 25 times to have a precise estimation of the mean value of the Al 396.1 nm line intensity. We repeated this measurement for different particle sizes at different Al concentrations to draw calibration curves. Results were compared to our reference of dissolved aluminum (Fig. 3).

Table 1

Linear regression results (with s slope, b background, R^2 linear regression coefficient) and relative attenuation of slopes (Slope ratio) calculate as the slope particles cases ($S_{\text{Particles}}$) divided by the slope of dissolved case ($S_{\text{Dissolved}}$).

Al state	Linear fit		$I = s[\text{Al}] + b$		Slope ratio $S_{\text{Particles}}/S_{\text{Dissolved}}$
	s	b		R^2	
Dissolved	1152	2408		0.999	1
2 μm	453.4	1101		0.994	0.39
12 μm	17.56	113.8		0.659	0.015
30 μm	3.01	0		–	0.003
87 μm	0.39	0		–	0.0003

Table 2

Estimated and measured aluminum concentrations of Al_2O_3 particle suspensions by ICP-OES.

Particle size (μm)	Estimated concentration (ppm)	Measured concentration by ICP-OES (ppm)
2	50	52
2	120	115
12	500	485

A linear correlation between Al 396.1 nm line intensity versus Al concentration was confirmed for both the dissolved Al and the particles. But the slope of the linear regression decreased drastically as the particle size increased. The relative attenuation compared to dissolved aluminum is shown in Table 1.

The slope reduced to 39% of peak intensity for 2 μm particles and to about 99% for the biggest particles compared to the aluminum solution. The bigger the particles are, the greater is the decrease. These results illustrate the fact that similar quantities of Al present in the sample do not generate similar signal intensity and that the signal intensity is not compensated by locally higher aluminum density in the case of higher particle diameter. This might be due to different causes. Three hypotheses were investigated to explain that decrease in the slope. Each hypothesis was checked: problem of sample heterogeneity, possibility of self-absorption or a possible partial ablation of particles.

4. Discussion

4.1. First hypothesis: sampling problem

The circulation of suspended particles within the water jet can be heterogeneous and not representative of the global sample. Because of sedimentation, this problem can be more significant for the largest particles. Although the detected signal and the percentage of “good shots” are constant along time, we decided to quantify aluminum concentration in different suspensions using ICP optical emission spectrometry (ICP-OES) for a direct sampling of the liquid jet. To minimize the number of ICP analyses we only verified three samples but it was sufficient to obtain the information we wanted. It appears (Table 2) that the concentrations obtained by ICP-OES have approximately the same value as we expected to find theoretically. We can

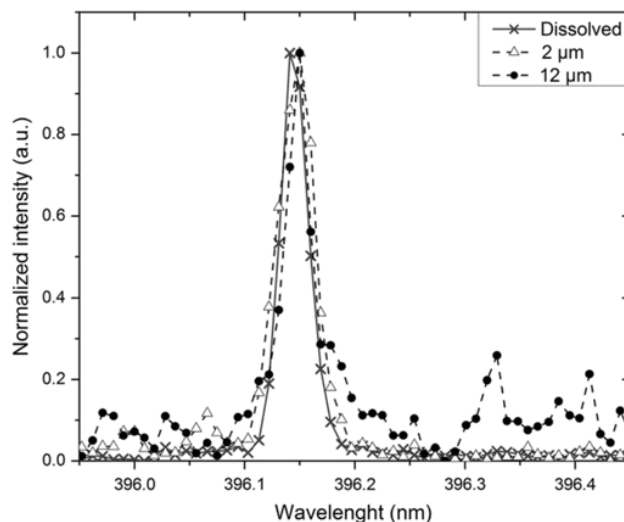


Fig. 4. Signal peak profile for dissolved aluminum, 2 μm Al_2O_3 particles and 12 μm Al_2O_3 particles, all at the same total aluminum concentration (300 ppm).

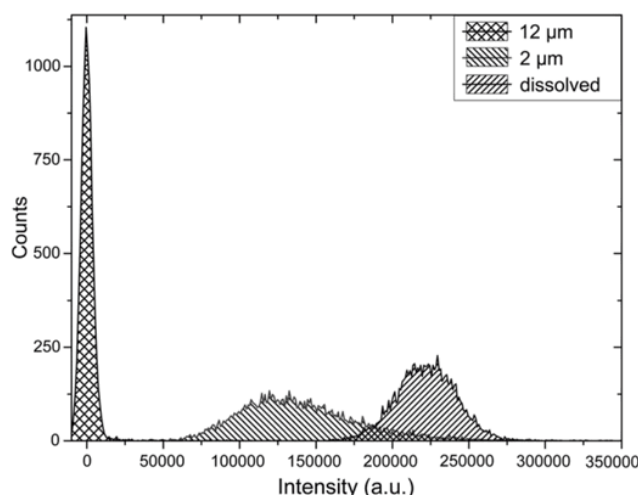


Fig. 5. Histograms of signal intensities obtained for dissolved aluminum solution, 2 μm Al_2O_3 particles and 12 μm Al_2O_3 particles in suspension at the same total Al concentration of 500 ppm. The intensities obtained with 10,000 shots were classified into 450 channel of 1000 a.u. width.

conclude that the decreases of the calibration curve's slopes were not linked to a sampling problem.

4.2. Second hypothesis: self-absorption

In the solution, the total amount of ablated aluminum is equidistributed in each laser shot. In one shot, the Al concentration is low and the probability of inducing self-absorption is not significant even at the maximum concentration of 500 ppm. In the case of a solid particle circulating in the liquid phase, some laser pulses shoot into the water without a particle inside the interaction volume whereas other laser pulses shoot on one or more Al_2O_3 particles ("good shot") where there is a high density of Al. The "good shots" have a probability of inducing significant self-absorption. The bigger the particles are, the higher is the probability of observing self-absorption. This could explain the decrease observed in Fig. 3. To verify that hypothesis we characterized the shape of the emission line. In fact, self-absorption leads to a change in intensities of the central emission profile and so to a change on the spectral line shape. An increase of the FWHM can be observed [12]. The edges of line profile were not affected. In the case of strong self-absorption, a reversal of the peak signal could even be observed. Self-absorption leads to non linearity in the calibration curve and, in our experiment, a good linearity was observed. However, this is not a sufficient proof that there is no self-absorption. In the case of particles,

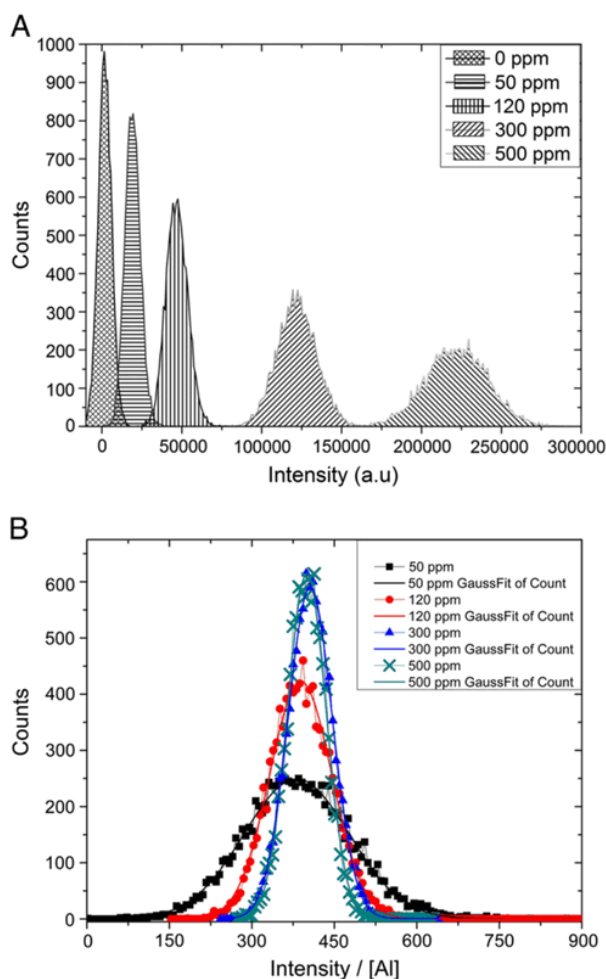


Fig. 6. Histogram of intensities for Al dissolved cases: (A) at different concentrations, (B) normalized intensities by Al concentration at different concentrations. The intensities and the normalized intensities obtained with 10,000 shots were classified in 450 channels.

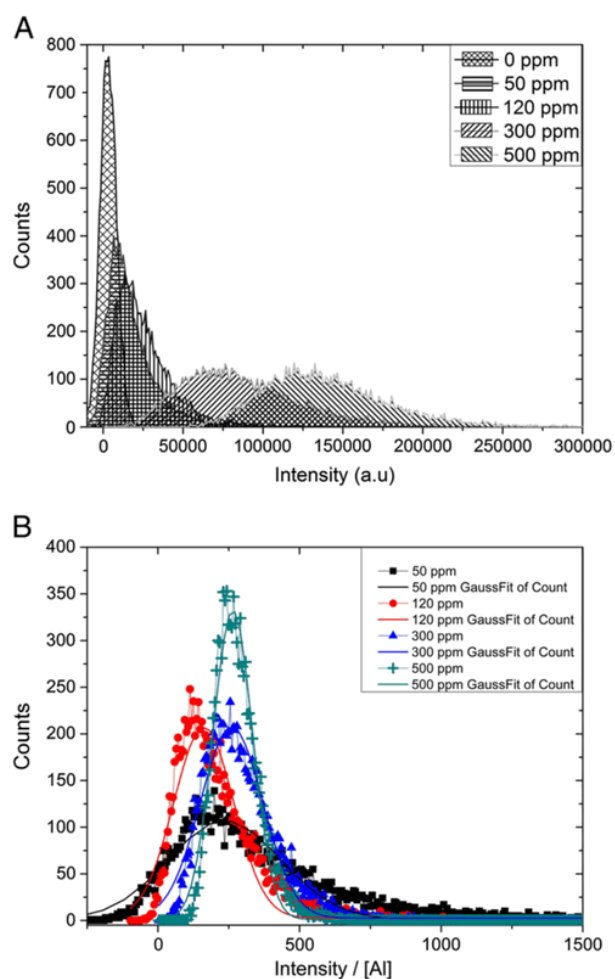


Fig. 7. Histogram of intensities for 2 μm Al_2O_3 particles: (A) at different concentrations, (B) normalized intensities by Al concentration at different concentrations. The intensities and the normalized intensities obtained with 10,000 shots were classified in 600 channels.

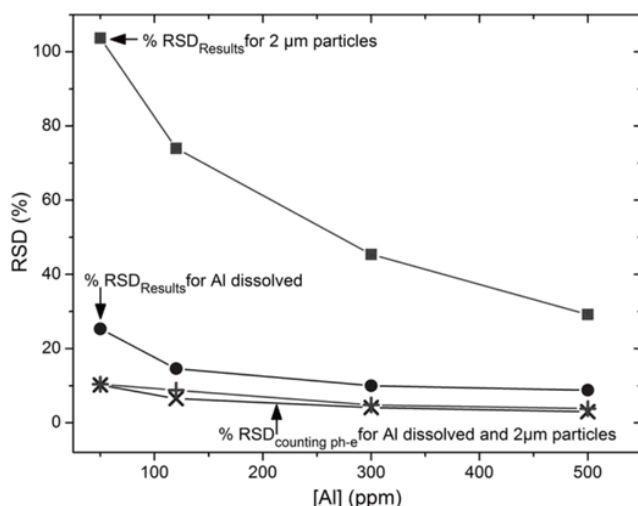


Fig. 8. Comparison of relative standard deviation (% RSD) of the signal intensity versus aluminum concentrations obtained for Al dissolved (experimental results ●, theoretical photoelectrons counting model ×) and for suspensions of 2 μm Al_2O_3 particles (experimental results ■ and photoelectrons counting model +).

the increase of Al concentration only leads to an increase of the number of “good shots” but not of Al concentration in the plasma (on the condition that the probability of having two or more particles in the interaction volume is low).

More precisely, we tried to quantify the degree of auto-absorption by measuring the FMWH, as proposed by El Sherbini et al. [13]. Fig. 4 allows a comparison of the profile of the averaged normalized peak intensity for dissolved aluminum and for 2 μm and 12 μm particle suspensions at the same Al concentration of 300 ppm.

We can conclude that there is no significant difference on the different FWHM (0.024 nm) and because this parameter is directly related to the self-absorption, then the self-absorption can be considered negligible and therefore the hypothesis that the change of the slope is related to the self-absorption can be rejected.

4.3. Third hypothesis: partial ablation of the particles

Because the particle diameters are larger compared to the laser drilling in Al_2O_3 in one shot, we can suppose that the particles are partially ablated. To have a better understanding we decided to study the signal shot by shot. We acquired, using a monochromator, 10,000 spectra corresponding to 10,000 laser shot. The peaks areas were integrated and the background subtracted for each spectrum, for the higher Al line emission at 396.1 nm. This procedure was repeated for each concentration and for Al solution, 2 μm particle and 12 μm particle suspensions. Results are presented as histograms. Each intensity was classified into 450 channels of 1000 a.u. width (Fig. 5).

It can be observed that both intensities and distribution shape change when the particle size changes. We thus proposed a procedure to understand these variations with concentration and physicochemical

Table 4

Results of theoretical particle number by interaction volume obtained at different concentrations and particle sizes.

Aluminum concentration (ppm)	Particle mean diameter			
	2 μm	12 μm	30 μm	87 μm
50	1.2	5.4 E–03	3.5 E–04	1.4 E–05
120	2.8	13.0 E–03	8.3 E–04	3.4 E–05
300	7.0	32.5 E–03	20.8 E–04	8.5 E–05
500	11.7	54.2 E–03	34.7 E–04	14.2 E–05

state of Al. First, to show the intensity changes with the concentration, we compared the histograms for a similar particle size at different concentrations. Secondly, we compared histograms obtained after normalization by [Al] concentration in view to understanding the dispersion changes. Because for the 12 μm particle case the number of “good shots” was very small (approximately 1%), we only compared the 2 μm particle size case to the dissolved case (Figs. 6A,B, 7A,B).

For the Al solution, we observed that the signal intensity increased with the concentration giving a distribution shape similar and very close to a Gaussian distribution (Fig. 6A). On the other hand, at low concentration an enlargement of distributions was observed. This is due to the shot noise according to the square root of photoelectrons number.

Fig. 7A shows that the intensity increased with concentration and that distribution shapes became asymmetric in all histograms. On the other hand, normalized histograms (Fig. 7B) illustrate a more significant broadening than for the dissolved case. This phenomenon is probably due to the fact that discrete quantities of matter (variable number of particles) are present in the interaction volume. The shot noise can explain this increase in dispersion. A comparison of the RSD for different sources of noise may help to understand this phenomenon.

First, we compared the total RSD measured to the calculated $RSD_{\text{counting ph-e}}$ from particle counting. $RSD_{\text{counting ph-e}} = 1/\sqrt{Ph_{\text{ph-e number}}}$ with $Ph_{\text{ph-e number}} = I/F$. We plotted these experimental and theoretical results versus the Al concentration (Fig. 8).

With:

$RSD_{\text{counting ph-e}}$ relative standard deviation of photoelectrons counting
 $Ph_{\text{ph-e number}}$ photoelectrons number (ph-e)
 I line intensity (counts)
 F conversion factor at the fixed gain 175 (counts/ph-e). At a gain of 175 our ICCDs typically convert 1 photoelectron to 200 counts.

It appears that in the case of dissolved aluminum, a small difference was observed between total RSD (experimental results) and counting $RSD_{\text{counting ph-e}}$. This gap of 12% can be associated with RSD due to our experimental setup. On the other hand, a clear significant difference was observed between the experimental RSD and the photoelectron counting RSD. We had to introduce another source of noise corresponding to particle counting. By estimating this value it was possible to determine the mean number of particles in the interaction volume.

Table 3

Particle number calculation from %RSD particle counting.

Aluminum concentration (ppm) (2 μm Al_2O_3 particles)	Mean intensity (a.u.)	% RSD_{Results}	% $RSD_{\text{counting ph-e}}$	% $RSD_{\text{counting particles}}$	Calculated particle number
50	18,374	103.7	14.6	100.5	1.0
120	25,936	74.0	12.3	72.1	2.0
300	87,896	45.4	6.7	44.1	5.3
500	140,340	29.2	5.3	27.7	14.7

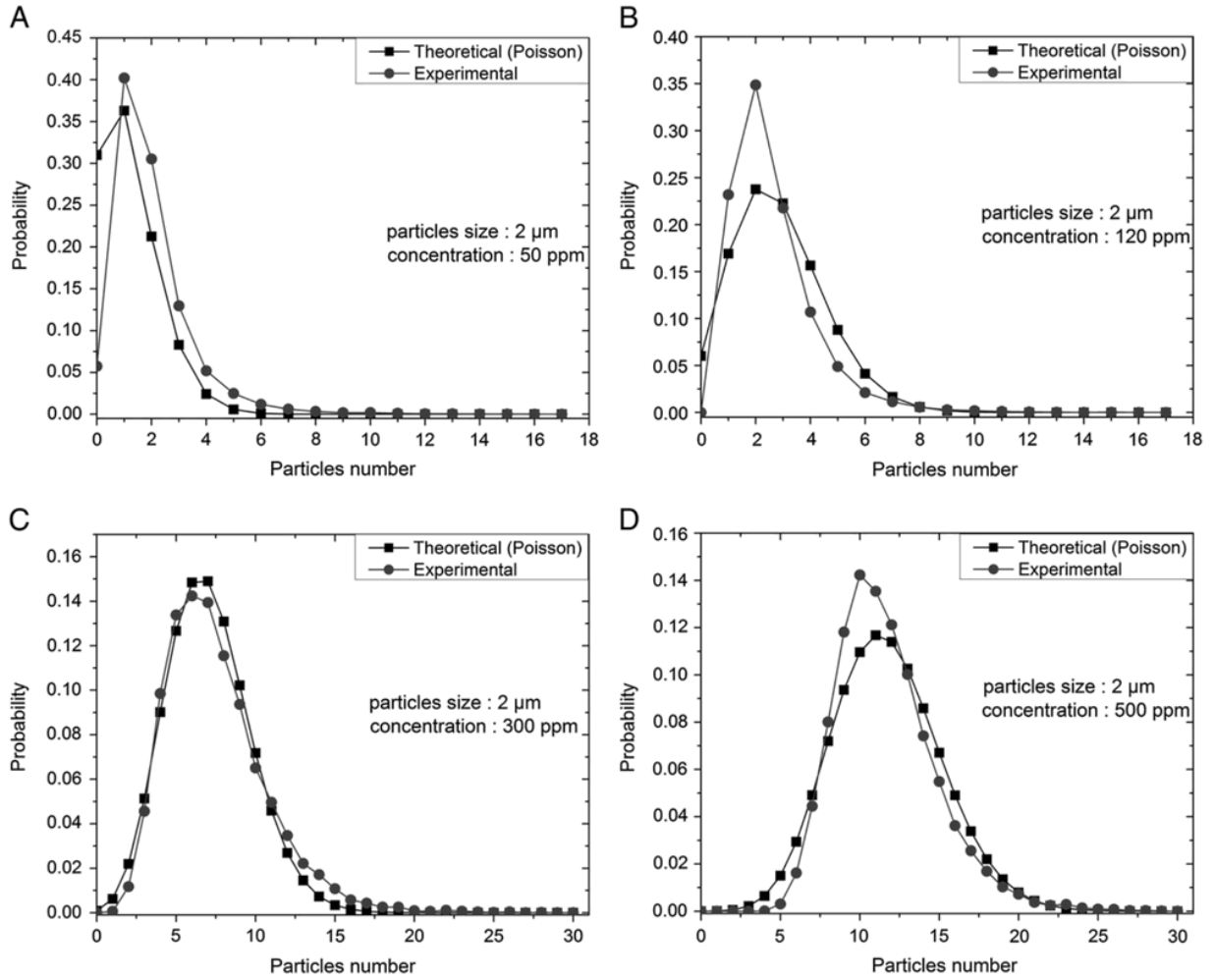


Fig. 9. Comparison of theoretical and experimental probabilities for $2\mu\text{m}$ Al_2O_3 particles at different concentrations.

The total standard deviation was obtained by quadratic addition of individual RSD contributions. Then the total RSD for the case of $2\mu\text{m}$ Al_2O_3 particles can be expressed as (Eq. (1)).

$$RSD_{Results}^2 = RSD_{counting\ ph-e}^2 + RSD_{counting\ particles}^2 + RSD_{system}^2 \quad (1)$$

$$RSD_{counting\ particles}^2 = 1/N_{particles} \quad (2)$$

With:

$RSD_{Results}$ relative standard deviation obtained from experimental results (%)

$RSD_{counting\ ph-e}$ relative standard deviation from photoelectrons counting (%)

$RSD_{counting\ particles}$ relative standard deviation from counting particles (%)

RSD_{system} relative standard deviation due to experimental arrangement (%)

$N_{particles}$ number of particles in the interaction volume

Because we do not know the “ablation” depth (if we can talk about ablation in a liquid), we can lead to an indirect estimation of the mean number of particles in the interaction volume using Eqs. (1) and (2). Our results are shown in Table 3. So the mean intensity per particle can be estimated as equal to 14,630 a.u.

We estimated, hypothetically, the interaction volume as a cylindrical volume with a circular area equal to laser spot focalization ($50\mu\text{m}$) and a depth linked to penetration of the laser in the water. The depth value is unknown but knowing the mass of a $2\mu\text{m}$ Al_2O_3 particle (the density of Al_2O_3 is equal to $3.97\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ so mass $m_{2\mu\text{m}} = 1.663 \times 10^{-2}\text{ng}$) and the concentration, we estimated an optimal depth of $100\mu\text{m}$ to recover the good number of particles for all the concentrations.

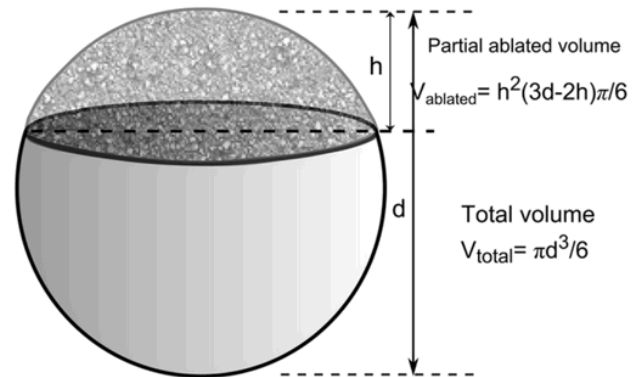


Fig. 10. Schematic view of partial particle ablation.

Table 5

Fraction of ablated volume (volume ratio) compared to relative slope attenuation (slope ratio) from the calibration curves.

Particle diameter (μm)	Volume ratio (%)	Slope ratio (%)
0	1	1
2	0.3974	0.39
12	0.0147	0.015
30	0.0024	0.0030
87	0.0003	0.00035

This value can be used to calculate the mean particle number in the interaction volume for all concentrations and all the particle sizes (Table 4). The probability that the laser pulse meets a particle larger than $30\mu\text{m}$ is very low. At $87\mu\text{m}$ the probability of having one “good shot” is only of 1.42 for 10,000 laser shots at 500ppm.

We calculated the probability of having 1, 2, 3 etc. particles in the interaction volume using a Poisson distribution, as a classical counting problem in a similar manner as described by Hahn et al. [14]. An experimental probability was obtained using a similar procedure to obtain histograms, but this time with intervals of 14,630 a.u. (mean intensity per particle measured). In Fig. 9, we show the comparison of theoretical probability and the experimental probability.

There is a quite good agreement between the model and the experimental result. That means that we can explain all the intensity dispersion observed with Al_2O_3 particles. Unfortunately, it does not explain why there was the slope change between calibration curves for different particle sizes.

The only possibility to explain the decrease of the slope with particles is to consider that a partial ablation of the particles occurs. To verify this hypothesis we used a simple approach. We considered that only the tops of the spherical particles are ablated (Fig. 10). We adjusted the depth parameter h to obtain a ratio of the ablated volume and total volume similar to the decrease of the slope of the calibration curve. The best h value is 860nm /pulse. This value is of the order of the ablation rate that we measured on Al_2O_3 solid in bulk (500nm /pulse in the same laser conditions). The value of 860nm /pulse gives a good agreement between the relative slope decrease (see in Table 1) and the relative ablation ratio on particle (Table 5). Our conclusion is that we have many elements to conclude the significant decrease of the calibration curves whereas the particle size increased is due to partial particle ablation.

It could be a problem in terms of analytical technique if the particles are bigger than the depth of ablation of the particle because the total amount of analyte would not be visible. We would expect this problem not to occur with smaller particles. If the particle size was smaller than the ablation depth, the total amount of matter would be included in the plasma. We could determine a threshold for this effect. Experimentally we do not have such a small particle but it would be very interesting to reproduce this work with a smaller particle size to prove the existence of a threshold.

5. Conclusions

In the present work, we have described the use of commercial LIBS apparatus dedicated to the analysis of particles in suspension in

water. With this experimental configuration we realized spectra on Al_2O_3 particles with different sizes.

The calibration plots showed good linearity at their respective concentration. The slopes of the linear regression decrease drastically as the particle size increases. We demonstrated that the hypotheses of sampling procedure and self-absorption are not the sources of this change.

With statistical data analysis we calculated the particle numbers in an interaction volume and we obtained an estimation of the interaction volume. Only a partial ablation of the particle can explain the decrease of the calibration curve when particle size increases. The ablation ratio under the particle is quantitatively compatible with the observed slope decrease. Corrections of this effect seem to be possible.

LIBS analysis of particles in suspension seems to be a promising application in the near future. However, more fundamental research is needed to reveal the full potential in new applications, such as e.g. on-line water surveillance, wet aerosol, etc.

Acknowledgments

We would like to thank specially Dr Francois Piuze and the “Puya de Raimondi Association” (www.puyaderaimondi.net) without which this work could not have been realized. The assistance provided by Michel Tabarant in ICP measurements is acknowledged. We thank the Univ. Paris Sud and CEA for their financial support.

References

- [1] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree, Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 (1984) 721–729.
- [2] X. Fang, A. Rafi, Sample presentation considerations in laser-induced breakdown spectroscopy in aqueous solution, *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 1021–1024.
- [3] C.W. Ng, W.F. Ho, N.H. Cheung, Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effects of laser wavelength on plasma properties, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 976–983.
- [4] F.W. Ho, C.W. Ng, N.H. Cheung, Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effects of laser wavelength, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 87–91.
- [5] Y. Ito, O. Ueki, S. Nakamura, Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 299 (1995) 401–405.
- [6] S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, H. Hiraga, K.I. Kaneko, Determination of an iron suspension in water by laser-induced breakdown spectroscopy with two sequential laser pulses, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2981–2986.
- [7] C. Haisch, J. Liermann, U. Panne, R. Niessner, Characterization of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Anal. Chim. Acta* 346 (1997) 23–35.
- [8] R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.L. Kim, Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 16–20.
- [9] T. Kovalchuk, G. Toker, V. Bulatov, I. Schechter, Laser breakdown in alcohols and water induced by $\lambda=1064\text{ nm}$ nanosecond pulses, *Chem. Phys. Lett.* 500 (2010) 242–250.
- [10] O. Samek, D.C.S. Beddows, J. Kaiser, S.V. Kukhlevsky, M. Liska, H.H. Telle, J. Young, The application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples, *Opt. Eng.* 39 (2000) 2248–2262.
- [11] D.W. Hahn, Laser-induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1988) 2960–2962.
- [12] R.D. Cowan, G.H. Dieke, Self-absorption of spectrum line, *Rev. Mod. Phys.* 20 (1948) 418–455.
- [13] A.M. El Sherbini, Th.M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1573–1579.
- [14] D.W. Hahn, W.L. Flower, K.R. Hencken, Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1836–1844.